Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.

Beiträge zur Löslichkeitsbestimmung schwerlöslicher Salze des Quecksilbers, Kupfers, Bleis, Cadmiums und Zinks.

Inaugural-Dissertation,

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung einer hohen

philosophischen Facultät der Königl. Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

Sonnabend, den 22. Dezember 1900, Mittags 12 Uhr

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

Clara Immerwahr.

Opponenten:

Herr cand. phil. **Franz Goldschmidt.**

Herr cand. phil. **Otto Sackur.**

Breslau 1900.

Dr. R. Galle's Buchdruckerei, Breslau, Matthiasstrasse 29.

Meinem lieben Vater.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546309_0052

An dieser Stelle sei es mir gestattet, allen meinen Lehrern meinen Dank auszusprechen für die wissenschaftliche Förderung und freundliche Unterstützung, die ich von ihnen empfangen habe. Vor allem fühle ich mich verpflichtet

Herrn Geheimen Regierungsrat

Prof. Dr. O. E. Meyer

und

Herrn Geheimen Regierungsrat

Prof. Dr. Ladenburg

durch deren besonderes Entgegenkommen mir das Studium an der hiesigen Universität ermöglicht worden ist, sowie

Herrn Prof. Dr. F. W. Küster

von dem ich die erste Hinlenkung auf das specielle Studium der physikalischen Chemie und bereitwilligste Unterstützung darin erhalten habe.

Im Besonderen danke ich

Herrn Prof. Dr. Abegg

für die Anregung zu der nachstehenden Arbeit und beiden letztgenannten Herren für die wertvollen Ratschläge bei der Ausführung derselben.

Einleitung.

Die analytische Chemie hat bis vor wenigen Jahrzehnten im Gesamtgebiete der Chemie nach Ostwald[1]) „die untergeordnete Stelle einer — allerdings unentbehrlichen — Dienstmagd“ eingenommen. Fehlten doch trotz genauester Kenntnis der analytischen Thatsachen, trotz subtilster Ausarbeitung der einzelnen Erkennungs- und Bestimmungsmethoden fast vollständig die wissenschaftlichen Grundlagen aller dieser Vorgänge. Erst seit Guldberg und Waage es durch die Aufstellung und experimentelle Prüfung des Massenwirkungsgesetzes wahrscheinlich machten, dass keine Reaktion vollständig in der einen Richtung verläuft, sondern nur bis zum Gleichgewichtszustande mit der rückläufigen, seit an der Hand von van't Hoff's Theorie der Lösungen die Identität im Verhalten von gelösten und gasförmigen Stoffen festgestellt wurde, und endlich seit die Anomalien der van't Hoff'schen Theorie durch die Arrhenius'sche Ionentheorie erklärt worden sind, ist die theoretische Begründung der analytischen Erscheinungen geschaffen worden. Durch die letztere Theorie, die von der Annahme ausgeht, dass die Salze in ihren Lösungen mehr oder weniger in ihre elektrisch geladenen Bestandteile oder Ionen gespalten sind, werden fast alle analytischen Reaktionen der Stoffe in Lösung zu Ionenreaktionen. Der gespaltne Anteil steht nach dem Massen-

[1]) Die wissensch. Grundl. d. analyt. Chemie. Vorrede. 1897.

wirkungsgesetz zum ungespaltnen in einer festen Beziehung, die durch die Formel gegeben wird:

$$\frac{a^m \, b^n}{c} = k \, ,$$

wo a und b die Konzentrationen des Kations A und Anions B,m und n die in der Molekel vorhandene (durch die Wertigkeit bedingte) Zahl von Atomen beider Gattungen und c die Konzentration des undissociierten Anteils der gelösten Molekeln $A_m \, B_n$ ist. Haben wir es mit einem Niederschlage zu thun, der also als fester Bodenkörper vorhanden ist, so ist c nach dem Verteilungssatze ebenfalls konstant. Der Ausdruck

$$a^m \, . \, b^n = k \, . \, c$$

wird somit ebenfalls konstant und ist von Ostwald als „Löslichkeitsprodukt“ bezeichnet worden. Dasselbe ist massgebend für das Ausfallen eines Niederschlages aus einer Lösung, denn wird das Produkt: $a^m \, . \, b^n$ grösser als das Löslichkeitsprodukt k.c, so wird auch, (wie aus der Formel ersichtlich) da k, die Dissociationskonstante unverändert bleibt, c die Konzentration des undissociierten Anteils in der Lösung grösser, als es für diese Substanz nach dem Verteilungssatze möglich ist. Das heisst also, der überschüssige Teil scheidet sich solange als Niederschlag aus, bis der in der Lösung verbleibende Rest wieder die Konzentration c besitzt. Je kleiner das Produkt k.c ist, desto leichter wird demnach aus einer Lösung, die die Ionen A und B enthält, der Niederschlag $A_m \, B_n$ ausfallen.

Aus der Konstanz des Ausdruckes:

$$a^m \, . \, b^n = k \, . \, c$$

geht ferner Folgendes hervor: Erhöht man in einer Lösung, die mit dem Niederschlag $A_m \, B_n$ im Gleichgewicht steht, die Konzentration von A oder B durch lösliche Zusätze mit einem dieser beiden im Niederschlage enthaltenen Ionen, so muss infolge der Vergrösserung von a^m resp. b^n die Konzentration von b resp. a des anderen Ions so weit zurückgedrängt werden, dass ihr Produkt wieder dem

Löslichkeitsprodukt gleich wird. Suspendirt man aber verschiedene Niederschläge desselben Kations in einem konstanten Überschuss des Fällungsmittels, so kommen gegen dessen Anionengehalt die durch die Eigenlöslichkeit des Niederschlages in die Lösung gebrachten gleichen Anionen nicht in Betracht, und wir können — wenigstens für Salze vom gleichen Typus — den Faktor b^n annähernd als konstant betrachten. Die Reihenfolge der in diesen Lösungen gefundenen Kationenkonzentrationeu würde die Reihenfolge der Löslichkeitsprodukte selbst angeben.

Betrachten wir nun die Vorgänge, die eintreten können, wenn wir zu der Lösung eines Niederschlags $A_m B_n$ eine neue Anionenart setzen, die mit den vorhandenen Kationen einen neuen Niederschlag bilden kann, so geben die für jeden der beiden Niederschläge gültigen Massenwirkungsgleichungen auch hierüber Aufschluss. Jedoch müssen wir hierbei im Besonderen drei Fälle unterscheiden:

I. Der neue Niederschlag sei vom selben Typus, wie der in der Lösung befindliche und die Konzentration der zugesetzten Anionen B′ sei gleich der, der in der Lösung befindlichen B.

II. Die beiden Niederschläge seien bei Gleichheit der Konzentrationen von B und B′ von verschiedenem Typus.

III. Sie seien von verschiedenem Typus und die Konzentration der zugesetzten Anionen B′ sei verschieden von der der in der Lösung befindlichen B.

Die Frage ist in allen drei Fällen: Wie muss das Verhältnis der Kationenkonzentration a in der Lösung des ersten Niederschlages zu derjenigen a_1 in der Lösung des zweiten sein, damit letzterer aus der Lösung des ersteren ausfallen kann?

Fall I.

Das gelöste Salz sei $A_m B_n$,

Das neu entstehende $A_m B'_n$.

Für beide Niederschläge gelten die Gleichungen

$$a^m \cdot b^n = K_I \text{ [1.)]}$$
$$a_1{}^m \cdot b'^n = K_{II} \text{ [2.)]}$$

dann ergiebt sich, da $b = b'$ (nach Voraussetzung)

$$a^m = a_1{}^m \frac{K_I}{K_{II}} .$$

Ist nun $K_I > K_{II}$, so ist auch $a > a_1$ die Kationenkonzentration a^m multipliziert mit der neuen Anionenkonzentration b'^n ist in diesem Falle also grösser. als K_{II}. ($a^m \cdot b'^n > K_{II}$.)

Das Löslichkeitsprodukt des Niederschlages $A_m B'_n$ ist also überschritten, und er scheidet sich als fester Bodenkörper aus. Dadurch verschwinden Ionen A aus der Lösung. Wegen der Konstanz von Gleichung 1 dissociiert sich ungespaltenes $A_m B_n$, um die Konzentration a wieder herzustellen. Zufolge des festen Verhältnisses von Bodenkörper und gelöster undissociierter Menge muss sich von ersterem so lange etwas auflösen, bis die Lösung wieder gesättigt ist. Diese Ausscheidung von $A_m B'_n$ und Auflösung von $A_m B_n$ müsste, wenn ich für Ersatz der gleichzeitig in den Niederschlag $A_m B'_n$ verschwindenden Ionen B' sorge, so dass ihre Konzentration dauernd $= b$ bleibt, so lange weiter erfolgen, bis aller Bodenkörper von $A_m B_n$ aufgelöst wäre. Es findet aber zugleich mit der fortschreitenden Auflösung des Bodenkörpers $A_m B_n$ eine dauernde Vergrösserung der Konzentration der Anionen B statt, deren zugehörige A-Ionen in den Niederschlag $A_m B'_n$ übergehen. Zufolge des Einflusses, den die Vergrösserung der Konzentration des einen Ions auf die Konzentration des anderen hat, kann die Konzentration der Kationen durch Nachlieferung aus dem Bodenkörper $A_m B_n$ nicht mehr auf den Betrag a ergänzt werden, sondern nur auf einen der Vergrösserung von b entsprechenden kleineren. Sie wird $= a_1$, und somit das Produkt aus Kationenkonzentration und der Konzentration der Anionen B' (nämlich $a_1{}^m b'^n$) $= K_{II}$, wenn die Vergrösserung der Konzentration von B den Betrag $b \frac{K_I}{K_{II}}$

erreicht hat. Hiermit ist Grenze bezeichnet, bei der die Ausscheidung von $A_m B'_n$ und die davon abhängige weitere Auflösung von $A_m B_n$ aufhört. Wann dieser Gleichgewichtszustand eintritt, das heisst, eine wie weitgehende Umwandlung des ersten Niederschlages in den zweiten unter den geschilderten Bedingungen eintritt, ergiebt sich aus dem Verhältnis ihrer Löslichkeitsprodukte.

Ist dagegen $K_{II} > K_I$ und somit $a_1 > a$, so ist $a^m\ b'^n < K_{II}$.

Der Niederschlag $A_m B'_n$ kann sich also von vorn herein garnicht ausscheiden; es bildet sich in der Lösung nur die dem Gleichgewicht mit den Ionen A, B, B′ und dem undissociiert gelösten $A_m B_n$ entsprechende ungelöste Menge davon, während der Bodenkörper $A_m B_n$ zum grössten Teil unverwandelt bleibt. Um in diesem Falle eine Umwandlung von $A_m B_n$ in $A_m B'_n$ hervorzubringen, müsste eine entsprechend grössere Konzentration der zugesetzten Anionen B′ angewendet werden, die grösser als

$$b_1 = b \frac{K_{II}}{K_I}$$

sein müsse.

Der Sinn der obigen Ausführungen ist der folgende:

Bei Fall I tritt nur dann eine Umwandlung des ursprünglichen Niederschlags in den neuen ein, wenn die Kationenkonzentration in der Lösung des ersten grösser ist, als die in der Lösung des zweiten, und zwar muss das Verhältnis der ersteren zur letzteren dasselbe sein, wie das der zugehörigen Löslichkeitsprodukte.

Fall II.

1. Die Niederschläge seien $A_m B_n$ und $A_m B'_q$. Dann sind die beiden Massenwirkungsgleichungen ($b = b'$ nach Voraussetzung):

$$a^m \cdot b^n = K_I$$

$$a_1{}^m \cdot b'^q = K_{II}, \text{ woraus folgt}$$

$$a^m = a_1{}^m \frac{K_I}{K_{II}} \cdot \frac{b'^q}{b^n} \quad \text{und} \quad \frac{a}{a_1} = \left(\frac{K^I}{K_{II}} \cdot b^{q-n} \right)^{1/m}$$

Hier ist also das Verhältnis von a zu a_1 ausser von dem Verhältnis der beiden Löslichkeitsprodukte noch von einem andren Faktor abhängig. Damit hier durch das Produkt $a^m \cdot b'^q$ das Löslichkeitsprodukt K_{II} überschritten werde und der Niederschlag $A_m B'_q$ sich ausscheide, ist erforderlich, dass die Kationenkonzentration a in der Lösung des ersten Niederschlages die in der Lösung des zweiten enthaltene a_1 nicht nur um das einfache Verhältnis $\frac{K_I}{K_{II}}$ (> 1) übertrifft, sondern um seinen b^{q-n}fachen Wert.

2. Die Niederschläge seien $A_m B_n$ und $A_r B'_q$. Dann folgt analog wie in Fall II 1.:

$$\frac{a}{a_1} = \frac{K_I^{1/m}}{K_{II}^{1/r}} \cdot b^{(q/m - n/r)}$$

(also $a > a$, wenn die rechte Seite dieses Ausdrucks > 1 ist.)

In Worten heisst dies, dass in Fall II. 1. und 2. eine Ausfällung des Niederschlages $A_m B'_q$ resp. $A_r B'_q$ aus der Lösung von $A_m B_n$[1]) auf Grund der hierin enthaltenen grösseren Kationenkonzentration nur dann erfolgt, wenn dieselbe zu der in der Lösung des zweiten Niederschlages enthaltenen in einem grösseren Verhältnis steht, als dem der Löslichkeitsprodukte. Der Faktor, um den es grösser sein muss, als das dieser letzteren wird gegeben durch die Anionenkonzentration und die Anzahl der in der Molekel beider Niederschläge vorhandenen Atome.

Auf die Ableitung von Fall III., die sich in ganz analoger Weise ergeben würde, soll hier verzichtet werden, da derselbe für die nachstehende Arbeit nicht in Betracht kommt.

Auf Grund dieser Betrachtungen giebt die Bestimmung der Kationenkonzentrationen in gesättigten Lösungen ver-

[1]) Und damit verbundene Auflösung des Bodenkörpers $A_m B_n$, d. h also eine Umwandlung desselben in den neuen Niederschlag.

schiedener Niederschläge mit demselben Metallion, die bezüglich der Anionenkonzentrationen gleich sind[1]), die Reihenfolge der Umwandlungen des einen Niederschlages in den anderen an. Die Feststellung derselben würde mithin, auf dem Boden der Ionentheorie fussend, die quantitativen Belege für die bisher qualitativ bekannten analytischen Thatsachen, sowie einen Hinweis auf den Verlauf der noch nicht genauer ermittelten bilden.

Ein dritter Gesichtspunkt bei Betrachtung der Gleichung

$$a^m \cdot b^n = k \cdot c$$

ist dieser: Nach Abegg und Bodlaender[2]) ist der Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Elektroaffinität, das heisst der Tendenz der Atome, sich mit Elektricität zu verbinden, im Gegensatze zur Atomaffinität, dem Bestreben, sich mit einander zu elektrisch-neutralen Molekeln zu verbinden, der folgende. Wir finden fast durchweg, dass die Menge der in der Lösung eines Elektrolyten befindlichen Ionen fortschreitend eine grössere wird, je mehr wir die Lösung konzentrieren. Mit dem Sättigungspunkte der Lösung wird daher im allgemeinen das Maximum der Ionenkonzentration erreicht sein. Umgekehrt können wir schliessen, dass die Grenze der Gesamtlöslichkeit ($c + a + b$) eines Salzes bei einer um so höheren Konzentration liegen wird, je höher das Maximum der erreichbaren Ionenkonzentration liegt. Die Ionenbildung aber ist das Resultat der beiden einander entgegenwirkenden Kräfte: Elektroaffinität und Atomaffinität. Je grösser die Festigkeit der Atombindung, desto schwerer wird die Spaltung der Molekel in ihre Atome erfolgen. Je stärker aber die Neigung der letzteren sich mit elektrischen Ladungen zu verbinden, desto leichter muss die Dissociation eintreten. Das erreichbare Maximum der Ionenkonzentration liegt mithin um so höher, je mehr

---

[1]) Durch Suspendieren der Niederschläge in einem Ueberschuss des Fällungsmittels, gegen dessen Anionenkonzentr. die durch die Eigenlöslichkeit gelieferte verschwindet.

[2]) Zeitschr. anorg. Chem. 20, 453. 1899.

die Elektroaffinität der betreffenden Atome ihre Atomaffinität zu einander überwiegt. Dies spricht sich in der Gleichung

$$a^m \; b^n = k \, . \, c$$

in einer entsprechend grösseren Dissociationskonstante aus. In einer Reihe von Elektrolytlösungen mit demselben Kation und verschiedenen Anionen dürfte man daher eine den Elektroaffinitäten der letzteren analoge Reihenfolge der Dissociationskonstanten, d. h. also der maximalen Ionenkonzentrationen und damit, nach dem oben Gesagten, auch der Löslichkeiten erwarten unter den beiden Voraussetzungen, dass weder die Aenderung der Atomaffinität, noch die der Löslichkeit c des undissociierten Anteils der Substanz in einem Sinne und Betrage erfolgt, der die Aenderung der Elektroaffinität überkompensieren könnte. Dazu ist jedoch nicht erforderlich, dass c für alle Elektrolyte auch von gleicher Grössenordnung sein müsste, was sicher nicht der Fall ist. Dass diese beiden Voraussetzungen nicht zutreffen, ist an und für sich nicht ausgeschlossen, scheint jedoch, wie eine Reihe darauf hin betrachteter Fälle[1]) zeigt, zu den Ausnahmen zu gehören.

Misst man nun die Metallionenkonzentrationen in gesättigten Lösungen der verschiedenen Niederschläge desselben Metalls in einem konstanten Überschuss des Fällungsmittels, so dass man die Anionenkonzentration überall annähernd gleich setzen kann, so müsste man nach dem eben Gesagten eine den Elektroaffinitäten der Anionen entsprechende Reihenfolge der Kationenkonzentrationen erwarten. Wir müssen z. B. erwarten, beim Quecksilberchlorür eine grössere Kationenkonzentration zu finden, als beim Bromür, und bei diesem wieder eine grössere, als beim Jodür, weil dies die Reihenfolge der aus der Zersetzungsspannung annähernd zu bestimmenden Elektroaffinitäten der Anionen Cl', Br' und J' ist.

---

[1]) Diese, sowie die Diskussion einiger widersprechender Fälle, vgl. Abegg und Bodlaender, Zeitschr. f. anorg. Chem. 20; 1899, S. 458, 459, 463.

Was für das eine Metallkation gilt, muss aber auch für das andere gelten, und wir müssen daher, wenn wir solche Messungsreihen an verschiedenen Metallen ausführen, erwarten, im allgemeinen dieselben, nach gleichen Anionen geordneten Reihenfolgen der Kationenkonzentrationen für alle Metallreihen zu erhalten. Erhalten wir dieselben für Niederschläge, bei deren Anionen die Elektroaffinität bereits bekannt ist[1]), so können wir dies als eine Bestätigung der gemachten Annahme ansehen, dass die Überkompensation der Elektroaffinitätsänderung durch die Aenderung von Atomaffinität und c zu den Ausnahmen gehört. Finden wir solche übereinstimmende Reihenfolgen auch für Anionen, deren Elektroaffinität noch unbekannt ist, so können wir ausserdem noch daraus die Reihenfolge dieser Grössen entnehmen.

Unter den geschilderten Gesichtspunkten ist nachstehende Arbeit, nämlich die Ermittelung der Metallionenkonzentrationen in den gesättigten Lösungen der verschiedenen Mercuro-Kupfer-, Blei-, Cadmium- und Zinksalze mit besonderer Berücksichtigung der schwerlöslichen und complexen unternommen worden. Eine analoge Messungsreihe für die Silbersalze ist bereits früher von Ostwald[2]) ausgeführt und dabei die Wichtigkeit solcher Resultate für die analytische Chemie betont worden. Die nachstehenden Untersuchungen sind also — um es nochmals kurz zusammenzufassen — zu folgenden Zwecken ausgeführt worden:

1. Zur Ermittelung quantitativer Daten für die Löslichkeit von Niederschlägen, deren Löslichkeit sich auf einem anderen, als physikalisch-chemischen Wege nicht mehr ermitteln lässt.

2. Um quantitative Belege zu schaffen für die qualitativ als Ionenreaktionen bekannten analytischen Vorgänge.

---

[1]) Wie bei Cl′, Br′ u. J′.

[2]) Lehrbuch d. allgem. Chemie II 1, 882. 1893.

3. Um zu ermitteln, ob sich beim Vergleich der einzelnen Messungsreihen die auf Grund des Zusammenhanges zwischen Elektroaffinität und Löslichkeit[1]) zu erwartenden gleichen Reihenfolgen der Kationenkonzentrationen nach gleichen Anionen geordnet ergeben.

Die Metallionenkonzentrationen der betreffenden Lösungen wurden nach dem Vorgange von Ostwald (loc. cit.) durch Messung des Potentials einer in ihnen befindlichen Elektrode aus demselben Metall und Berechnung nach der Nernst'schen[2]) Formel:

$$\pi = \frac{RT}{n} \cdot \ln \frac{P}{c}$$

ermittelt, wo π das betreffende Potential, R die Gaskonstante in elektrischem Mass, T die absolute Temperatur, n die Wertigkeit des Metalls, P die Lösungstension desselben und c die dem osmotischen Druck p proportionale Metallionenkonzentration der betreffenden Lösung bedeutet.

[1]) Abegg u. Bodlaender, loc. cit.
[2]) Lehrbuch d. theoret. Chem. 1898, S. 665 b. 668.

Beschreibung der Methode und Messungen der Kupfersalz-Reihe.

Die einzelnen Potentiale dieser wie der übrigen Messungsreihen wurden nach der Du Bois-Reymond'schen Kompensationsmethode ermittelt, wobei ein Akkumulator als Arbeitselement diente und die Kupferelektrode kombiniert mit einer Normalelektrode kompensiert wurde. Der Apparat war der von Thiel[1]) benutzte und beschriebene; die Potentiale liessen sich direkt auf 0,0002 Volt ablesen. Die Normalelektrode und der zu messende Elektrolyt befanden sich in einem Thermostaten von 25°.

Als grundlegende Ionenkonzentration für den Vergleich mit der der übrigen Lösungen und zugleich als Kontrolle für die richtigen Angaben meines Messapparates stellte ich nochmals die elektromotorische Kraft von Kupfer in Lösungen von Kupfersulfat in $^n/_1$, $^n/_{10}$, $^n/_{100}$, $^n/_{1000}$ molekularen Konzentrationen fest. Als Elektroden wurden in Glasröhren eingeschmolzene Platindrähte gewählt, die aus saurer Kupfersulfatlösung elektrolytisch verkupfert worden waren. Elektroden aus blankgescheuertem Kupferdraht, aus elektrolytisch in saurer und in ammoniakalischer Kupferlösung verkupfertem Kupferdraht, sowie aus auf verschiedene Arten verkupfertem Platindraht wurden in n-Kupfersulfatlösung gemessen. Die Potentiale verschiedener Elektroden derselben Art wichen unter einander nur um einige Zehntelmillivolt ab, während Elektroden verschiedener Art

---

[1]) Z. anorg. Chem. 24.

Abweichungen bis zu 2 Millivolt gaben. Die Anordnung im Thermostaten wird durch die Skizze auf S. 18 veranschaulicht. Nachstehende Tabelle giebt einen Überblick über die Resultate dieser Messungen:

Cu SO_4 Konzentration[1])	μ_v	$\frac{\mu_v}{\mu\infty} = \alpha$	Volt	Differenz gefunden	Differenz berechnet	Abs. Pot. $= -0.560 + \pi$ Volt
0.001	93.4	0.7849	+0.0300	0.0200	0.0244	−0.5300
0.01	63.0	0.5294	+0.0100	0.0242	0.0234	−0.5500
0.1	39.2	0.3294	−0.0142	0.0180	0.0209	−0.5742
1	20.1	0.1689	−0.0322			−0.5922

Die Werte für μ_v sind nach Kohlrausch-Holborn, „Leitvermögen der Elektrolyte“ angesetzt, ebendaher stammt der für $\mu\infty = 119$ aus $\mu\infty_{1/2\,Cu} = 49 + \mu\infty_{1/2\,SO_4} = 70$ angenommene Wert. Diese Werte gelten für eine Temperatur von 18 °, während die von mir ausgeführten Potentialmessungen bei 25° beobachtet wurden. Aus den Messungen des Temperaturkoëffizienten der Cu SO_4-Leitfähigkeiten von Arrhenius[2]) geht jedoch hervor, dass in dem Intervall 18—25° sich die Werte $\mu_v/\mu\infty$ für die verdünntesten Lösungen gar nicht, für die konzentrierteren in nicht in Betracht kommenden Masse ändern. Die Potentialdifferenzen zwischen den einzelnen Konzentrationen sind nach der Formel für eine Konzentrationskette

$$\pi = \frac{RT}{n} \ln \frac{c}{c'} = \frac{1.98.10-4}{2} \cdot 298 \ln \frac{c}{c'}$$

berechnet, wo c und c′ die Kupferionenkonzentrationen in zwei um eine Zehnerpotenz verschiedenen Lösungen bedeuten. Das Potential der Kupferelektrode in n - Cu SO_4-Lösung in Verbindung mit der Normalelektrode wird in Lüpke „Elektrochemie“ nach Messungen von F. Braun zu — 0,582 bei 18°, in Le Blanc „Elektrochemie“ nach Messungen ohne Temperaturangabe (wahrscheinlich ist dieser

[1]) Konzentration bedeutet Mol pro Liter.

[2]) Zeitschr. phys. Chem. 4, 99. 1889.

Wert der nachher zitierten Neumann'schen Arbeit entnommen) zu — 0.585 Volt angegeben. Ebendort findet sich eine Angabe über Messungen von Neumann[1]), wo das Potential Cu/Cu SO_4 - n zu — 0.515 Volt angegeben wird. In der Originalarbeit findet sich zwar in der allgemeinen Zusammenstellung für die verschiedenen Metallpotentiale in ihren Salzlösungen derselbe Wert, während in den Einzelangaben über Potentialmessungen von Cu/Cu SO_4 - n, Cu / Cu (NO_3) - n und Cu / gesättigte Acetatlösung für die erste Kombination der Wert — 0.585 steht. Es ist mithin wohl anzunehmen, dass — 0.585 Volt der richtige Wert ist und — 0.515 infolge eines Versehens in die allgemeine Tabelle hineingekommen ist. Eine Angabe der Beobachtungstemperatur ist nicht vorhanden, also ist wohl Zimmertemperatur = 18° anzunehmen. Neumann hat dieses Potential in äquivalent - normalen Cu SO_4 - Lösungen gefunden. Da meine Messung in einer molekel-normalen Lösung ausgeführt wurde, so verhalten sich die Konzentrationen dieser beiden Lösungen wie 1 : 2. Das von mir gefundene Potential müsste das Neumann'sche daher um das Potential einer Konzentrationskette

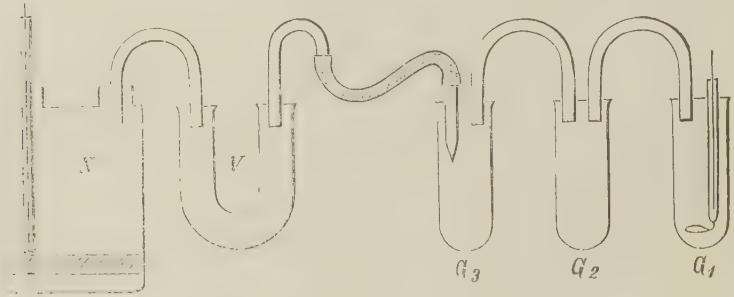
$$\pi = \frac{R\,T}{2} \ln 2 = 0.0089 \text{ Volt}$$

übertreffen. Es müsste somit = — 0.5939 Volt sein; gefunden wurden — 0.5922 Volt. Die Übereinstimmung dieses von mir bei 25° gefundenen Wertes mit dem Neumann'schen ist mit Berücksichtigung des Temperaturintervalls für den Vergleich eine befriedigende zu nennen. Es erübrigt noch hinzuzufügen, dass jede Messung gleichzeitig 7 fach ausgeführt wurde, indem sieben verschiedene Elektroden zur Anwendung gelangten. Mindestens 2 derselben blieben jedesmal stehen, bis das Potential 48 Stunden lang mit konstantem Wert beobachtet war, ein Wert, der auch wegen seines häufigen Wiederauftretens bei den weniger konstanten Elektroden sich als der richtige kennzeichnete.

---

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 14 (1894), 229.

Es handelte sich bei meinen Messungen hauptsächlich um schwerlösliche Kupfersalze, also um Niederschläge; dieselben mussten zum Zweck der Untersuchung in einer, in Bezug auf die betreffenden Anionen definierten Lösung suspendiert werden. Es wurde dazu eine bekannte, möglichst gleichartige Konzentration des Fällungsmittels angewendet. Zur Vermeidung einer Flüssigkeitskette wurde dieses zu gleichen Teilen, — da K Cl nicht allgemein anwendbar wegen der Schwerlöslichkeit einiger Schwermetallchloride — mit 2 n - KNO_3 gemischt. Die vorher dargestellten und sorgfältig gewaschenen Niederschläge wurden mit Ausnahme von Cu $(OH)_2$, Cu Cl, Cu Br und Cu J, die wegen der raschen Umwandlungen der



N-Normalelektrode. *V-Vorlage.*

betreffenden Suastanzen nur kurze Zeit mit der Hand geschüttelt werden konnten, in diesen Lösungen suspendiert, 12—24 Stunden lang im Schüttelapparat gedreht und dann gemessen. Im ersten Gläschen[1]) befand sich die mit dem Niederschlag vermischte Lösung, so, dass von ersterem stets so viel in jedem Gläschen war, dass die Elektrode bis ans Glasrohr bedeckt, also dauernd in einer gesättigten Lösung stand. Im zweiten Gläschen war Fällungsmittel mit n-Kaliumnitrat, im dritten n-Chlorkalium.[2]) Da es nicht ausgeschlossen schien, dass das Potential KNO_3/KCl eine

[1]) Siehe obenstehende Figur.

[2]) Glas 1 und 2 waren durch einen mit Fällungsmittel + KNO_3, Glas 2 und 3 durch einen mit n-KCl gefüllten Heber verbunden (siehe Figur).

Fehlerquelle für die Messungen hätte bilden können, so wurde nochmals das Potential von $CuSO_4$ in $^1/_{10}$, $^1/_{100}$ und $^1/_{1000}$ molekularen Konzentrationen in einer Normallösung von $K\,NO_3$ gelöst gemessen. Die so erhaltenen Werte sind:

Konzentr.	Volt	Volt ohne KNO_3
0.1	+ 0.0140	+ 0.0142
0.01	+ 0.0110	+ 0.0100
0.001	+ 0.0302	+ 0.0300

Die Differenz ist geringfügig genug, um diese Befürchtung als grundlos zu erweisen.

Es folgt nun die Zusammenstellung der Messungsresultate, in der Hauptsache geordnet nach abnehmender Cu··-Ionenkonzentration; doch sind einzelne besonders zum Vergleich geeignete Niederschläge nebeneinander gestellt. Dieselbe ist für jede Lösung nach der Formel:

$$\pi - \pi' = \frac{RT}{2}(\ln c' - \ln c)$$

berechnet, wo π und c das Potential und die Ionenkonzentration in n-Kupfersulfat, π' und c' das Potential und die Ionenkonzentration in der betreffenden Lösung bedeutet

Tabelle I u. II siehe Seite 20 u. 21.

Beim Messen der Ammoniak-, sowie der beiden verd. Cyankomplexlösungen waren anfangs keine konstanten Werte zu erhalten, ein Zeichen, dass die Cupriionenkonzentration sich fortgesetzt in ihnen änderte. In die mit der Lösung gefüllten Messgläschen wurden daher Kupferspiralen gesteckt, die nahezu bis auf den Boden des Gefässes reichten, die Elektrode aber nicht berührten; hierauf wurden die Gläschen sorgfältig mit Paraffin vergossen. Diese Massregeln sollten dazu dienen, eine Störung des einmal erreichten Gleichgewichtes zwischen Cupri- und Cuproionen durch den nachdiffundierenden Sauerstoff der Luft zu verhindern. Die so gemessenen Lösungen zeigten einen

Tabelle I.

Cu-Salz	Elektrolyt [1] Formel	Konzentration [2]	Volt	$Cu^{..}$-Ionen-Konzentr.	Relat. Pot. $= -0.283 + \pi$ Volt [3]
Acetat in ges. Lösung . . .	Na-Acetat	0.05	−0.020	$6.6.10^{-2}$	−0.303
$CuCO_3$	K_2CO_3	0.046	+0.104	$4.2.10^{-6}$	−0.179
$Cu(OH)_2$ . . .	$Ba(OH)_2$	0.00016	+0.167	3.10^{-8}	−0.116
$Cu(OH)_2$ . . .	$Ba(OH)_2$	0.025	+0.190	5.10^{-9}	−0.093
Cu O aus heisser Lösung gefällt	$Ba(OH)_2$	0.025	+0.262	$1.8.10^{-11}$	−0.021
Cu O durch Glühen von $Cu(NO_3)_2$ dargestellt . . .	$Ba(OH)_2$	0.025	+0.504	$1.2.10^{-19}$	+0.221 [4]
Cu S	H_2S	0 067	+0.272	$8.4.10^{-12}$	−0.011
Cu S	NH_4HS	0.05	+0.936	$2.5.10^{-34}$	+0.653
Cu S	Na HS	0.05	+0.966	$2.5.10^{-35}$	+0.683
Weinsäure-Komplex Cu = 0.033 Mol. pro Liter	Seign.-salz	0.166	+0.200	$2.3.10^{-9}$	−0.083

[1]) Bezüglich der Kolumne „Elektrolyt ist noch zu bemerken, dass dieselbe, wie schon im Text erwähnt, ausserdem in Bezug auf KNO_3 normal war.

[2]) Konzentration bedeutet wie in allen übrigen Tabellen, die Anzahl Mol pro Liter.

[3]) Relatives Potential bedeutet, dass die gefundenen Potentiale auf das einer Platinelektrode in Wasserstoffatmosphäre und einer in Bezug auf H-Ionen normalen Säurelösung in Combination mit der Normalelektrode, — 283 Volt, bezogen sind. Vgl. hierzu Nernst u. Wilsmore vorlfg. veröffentl. Phys. Zeitschr. 1.583.

[4]) Es scheint, als ob dieses Potential einem wirklichen Gleichgewichtszustande nicht entspräche, da die Differenz der Ionenkonzentrationen bei den beiden Cu O - Lösungen eine so ungemein grosse ist. Jedoch ist kaum anzunehmen, dass bei der letzteren eine mangelnde Sättigung vorliegt, da dieselbe 5 Tage geschüttelt und an 3 Tagen gemessen wurde. Die Messungen, die am 2. u. 3. Tage vorgenommen wurden, zeigten nur noch unerhebliche Differenzen.

Tabelle II.

No.	Cu-Salz	Elektrolyt Formel	Elektrolyt Konzentration	Volt Anf.-W.	Volt End-W.	Cü-Ionen-Konzentration Anf.-W.[4]	Cü-Ionen-Konzentration End-W.	Rel.-Pot. $= -0.283 + n$ Volt Anf.-W.	Rel.-Pot. $= -0.283 + n$ Volt End-W.
1	NH_3-Kompl. Cu = 0.0053 Mol. pro Liter	NH_4OH	0.084	+0.176	+0.332	$1.5.10^{-8}$	8.10^{-14}	−0.108	+0.049
2	NH_3-Kompl. Cu = 0.017 Mol. pro Liter	NH_4OH	0.269	+0.206	+0.363	$1.5.10^{-9}$	7.10^{-15}	−0.077	+0.080
3	NH_3-Kompl. Cu = 0.0053 Mol. pro Liter	NH_4OH	0.402	+0.418	+0.416	9.10^{-17}	1.10^{-16}	+0.135	+0.133
1	KCN-Kompl. [1]	KCN	0.05	+0.539	konstant	7.10^{-21}	konstant	−0.256	konstant
2	KCN-Kompl. [2]	KCN	0.05	+0.637	+0.583	$3.6.10^{-24}$	$2.4.10^{-22}$	+0.354	+0.300
3	KCN-Kompl. [3]	KCN	0.05	+1.230	+1.025	$2.8.10^{-44}$	$2.5.10^{-35}$	+0.947	+0.742

[1]) Der KCN-Komplex No. 1 war eine gesättigte Lösung, die so gemessen wurde, dass in jedem Gläschen Niederschlag im Ueberschuss dauernd vorhanden war.

[2]) No. 2 war aus der vom Niederschlage abfiltrierten Lösung No. 1 durch Verdünnen mit einem gleichen Volumen n-KNO_3 + 0.05 KCN dargestellt. Die Konzentration dieser Lösung ist demnach = $^1/_2$ der Konzentration von No. 1.

[3]) No. 3 war ebenfalls aus dem Filtrat No. 1 durch Verdünnen mit n-KNO_3 + 0.05 KCN dargestellt und zwar betrug die Konzentration = 0.091 der Konzentration von No. 1.

[4]) Diese Zahlen sind nicht etwa als exakte Grössen zu betrachten, sondern sind nur zur Orientierung über die Konzentrationsänderung berechnet worden.

deutlichen Gang der erhaltenen Werte. Das Potential der Cyankaliumlösungen wurde grösser, das der zwei ersten Ammoniaklösungen kleiner, während das der dritten zwischen Anfangs- und Endpotential nur eine geringe Differenz zeigt. Die Gläschen wurden so lange stehen gelassen, bis die Messungen durch mindestens 12 Stunden keinen wesentlichen Unterschied mehr aufwiesen, worauf angenommen wurde, dass der Endzustand erreicht sei. Die Werte der Tabelle II geben für diese Lösungen die Cupriionenkonzentrationen, wie sie sich aus dem Anfangs- und Endpotential berechnen. Vielleicht wird es möglich sein, aus diesen Zahlen Schlüsse auf die wirkliche Konzentration der Cupri- und Cuproionen beim Anfangszustande, sowie auf die der letzteren beim Gleichgewichtszustande zu ziehen, sobald man die Kenntnis des Gleichgewichts: $Cu^{\cdot\cdot} + Cu \rightleftarrows 2\,Cu^{\cdot}$ besitzen wird. Aus dem Farbloswerden der Ammoniaklösungen lässt sich entnehmen, dass der Komplex, in dem am Anfang das Kupfer zweiwertig war, dasselbe beim Endzustand als einwertiges Metall enthielt. Da bisher noch keine Messungen über den osmotischen Druck der Cuproionen in einer Cuprosalzlösung vorliegen und somit die Lösungstension des einwertigen Kupfers unbekannt ist, so lassen sich aus Potentialbestimmungen vorläufig Schlüsse auf absolute Cuproionenkonzentrationen nicht ziehen.[1]) Die Messungen der Sulfidlösungen wurden ebenfalls in mit Paraffin vergossenen Gläschen ausgeführt, um die Oxydation durch den Luftsauerstoff zu verhindern. Hier aber fand sich eine andere Schwierigkeit, die diese Potentialmessungen etwas unsicherer macht, als die der übrigen Lösungen. Es zeigte sich nämlich, dass die elektrolytische Verkupferung

[1]) Die relative, auf Kupferchlorür bezogene Cuproionenkonzentration beim Gleichgewichtszustande im Cyan- und Ammoniakkomplex findet sich in Tabelle III. Das beim Gleichgewicht beobachtete Potential τ kann nämlich einerseits als das der Elektrode gegen die vorhandenen Cupriionen, anderseits als das der Elektrode gegen die in der Lösung befindlichen Cuproionen betrachtet werden, da in diesem Zustande beide Potentiale einander gleich sind. Mithin darf es unter Bezugnahme auf Cu Cl in der Tabelle III zur Berechnung verwendet werden.

der Platinelektroden, sowohl in der Schwefelalkali- als auch der Schwefelwasserstofflösuug des Sulfids quantitativ in Schwefelkupfer verwandelt worden war, und dass die sechs auf 2 Millivolt unter einander übereinstimmenden Potentiale, die aus beiden Schwefelalkalilösungen erhalten worden waren, sowie die 2 unter einander gleichen aus der H_2S-Lösung weiter nichts bedeuteten, als das Reduktionspotential der Schwefelionen; dies wurde dadurch bestätigt, dass eine blanke Platinelektrode, die mit einer verkupferten Kupferelektrode zusammen in dasselbe Glas mit Schwefelalkalilösung gestellt wurde, dasselbe Potential gab, wie die mit Cu S überzogenen, während letztere den Wert lieferte, den die zahlreichen Messungen mit verkupferten Kupferelektroden nachträglich auch anzeigten.

Da es aber auch bei Anwendung von Kupferelektroden nicht zu vermeiden ist, dass Kupfer in Schwefelkupfer übergeführt wird, so ändert die Lösung fortdauerd ihre Zusammensetzung, indem Schwefelionen verschwinden, was sich auch durch fortdauerndes Ansteigen der Potentiale in dem Sinne einer steigenden Kupfer-Ionenkonzentration kund gab. Doch darf bei der zahlreichen Wiederholung der Messungen wohl gesagt werden, dass die Anfangspotentiale auf 0.005 Volt richtig gefunden sind. Die in der Tabelle daraus berechneten Ionenkonzentrationen sind jedoch nicht als ganz zuverlässige Werte zu betrachten. Ebenfalls nicht ganz sicher messbar ist das Potential von Kupferhydroxyd, da dasselbe bei Gegenwart von überschüssigem Alkali bei 25° sehr rasch in das schwarze Kupferoxyd übergeht, was sich auch ausser durch die Aenderung der Farbe noch durch ein rasches Abnehmen des Potentials anzeigt. Es ist daher der Wert für die Cu-Ionenkonzentration, der aus der fast neutralen Lösung erhalten worden ist, sicherer, als der Anfangswert, der für die stärker alkalische Lösung als der richtige angenommen wurde. Wenn man aus beiden Konzentrationen das Löslichkeitsprodukt für $Cu(OH)_2$ berechnet, so ergeben sich dementsprechend völlig verschiedene Werte. Die Umwandlung des $Cu(OH)_2$ in Cu O wurde

nicht weiter verfolgt. In einer ähnlichen Lage befindet man sich bei Betrachtung der Potentiale, die die Lösung von Ferrocyankupfer in Ferrocyankalium und Ferricyankupfer in Ferricyankalium liefern. Erstere werden dauernd kleiner positiv, zeigen also eine wachsende $\ddot{Cu}$-Ionenkonzentration an; letztere grösser, was einer abnehmenden $\ddot{Cu}$-Ionenkonzentration entspricht; die graugrüne Farbe des Ferricyankupfers geht an der Berührungsstelle mit der Elektrode in die charakteristisch rotbraune des Ferrocyankupfers über, während bei dem letzteren äusserlich keine Veränderung wahrnehmbar ist. Auch hier wurden zwei Probegläser, jedes mit einer der betreffenden Lösungen gefüllt, mit Kupferspiralen und festem Verschluss versehen, durch eine Woche beobachtet. Das Eintreten eines längere Zeit konstanten Wertes konnte aber bei keiner von beiden beobachtet werden. Der Vorgang, der sich hier abspielt, könnte durch die Gleichung wiedergegeben werden:

$$Fe(CN)_6'''' + \ddot{Cu} \rightleftarrows Fe(CN)_6''' + \dot{Cu}$$

Der Gleichgewichtszustand würde demnach wohl schneller erreicht werden, wenn man Ferrocyankupfer in Ferricyankalium — und Ferricyankupfer in Ferrocyankaliumlösung suspendierte. Die Messungen des Chromats und Phosphats sind unterblieben, weil diese beiden Niederschläge in sehr vielen verschiedenen Zusammensetzungen ausfallen können, je nach den Bedingungen, unter denen man arbeitet. Es wurden nun noch eine Reihe von Potentialmessungen in Cuprosalzlösungen ausgeführt, deren Resultate in Tabelle III verzeichnet sind. Die Kolumne 4 bedeutet die relativen Cuproionenkonzentrationen für die Annahme, dass dieselbe ein Chlorür $c = 1$ ist Es ergiebt sich dann die Formel:

$$\pi_{Cu\,Cl} - \pi' = RT\ (\ln c' - \ln c) = RT \ln c'$$

wonach c' berechnet ist. Auf diese Weise wurde auch für den Ammoniak und Cyankomplex die relative Cuproionenkonzentration berechnet und der Tabelle III angereiht.

Tabelle III. Messungen an Cuprosalzen.

Cu-Salz	Elektrolyt		Volt	Cu-Ionen-Konzentr.[1])	Rel. Pot. $= -0.283 + \pi$ Volt
	Formel	Konzentr.			
Cu Cl	HCl	0.05	+0.095	1	−0.188
Cu Br	K Br	0.05	+0.156	$9.3.10^{-2}$	−0.127
Cu J	KJ	0.05	+0.373	2.10^{-5}	+0.090
Cu CNS	KCNS	0.05	+0.486	$2.4.10^{-7}$	−0.203

Cuproionen-Konzentrationen für die in Tabelle II angeführten Ammoniak- und Cyankomplexverbindungen.

No.	Cu-Salz	Elektrolyt[2])		Volt	Cu-Ionen-Konzentr.		Abs. Pot. $= -560 + \pi$ Volt
		Formel	Konzentr.		Anf.-W.	End-W.	
1	NH_3-Kompl.	—	—	—	—	$9.6.10^{-5}$	—
2	NH_3-Kompl.	—	—	—	—	$2.9.10^{-5}$	—
3	NH_3-Kompl.	—	—	—	—	$3.6.10^{-6}$	—
1	KCN-Kompl.	—	—	—	—	3.10^{-8}	—
2	KCN-Kompl.	—	—	—	—	$4.8.10^{-9}$	—
3	KCN-Kompl.	—	—	—	—	$1.7.10^{-16}$	—

Bezüglich der Darstellung der Cuprosalze ist folgendes zu bemerken. Kupferchlorür wurde aus Kupferchlorid mittels Salzsäure und Kupferdrehspähnen durch Erwärmen der Lösung bis zur Farblosigkeit und sofortiges Ausgiessen in ausgekochtes Wasser hergestellt.

Die weissen, wohl ausgebildeten Krystalle wurden rasch abfiltriert, mit verdünnter Salzsäure und zuletzt mit der angegebenen Mischung aus Kaliumnitrat und Salzsäure

[1]) Für Cu Cl = 1 gesetzt, weil unbekannt, wie im Text bereits vorher erörtert.

[2]) Alle in diese Kolonnen gehörigen Werte, siehe Tabelle II, zugehörige Nummer.

gewaschen und ungefähr 10 Minuten lang in derselben Mischung suspendiert mit der Hand geschüttelt. Hierauf wurde die Lösung in die Gläschen gefüllt, die mit Kupferspiralen und dann durch Vergiessen mit Paraffin sorgfältig gegen den Luftsauerstoff geschützt waren und dann gemessen. Beim Rhodanür wurde seiner grössern Beständigkeit wegen diese Vorsicht nicht angewendet; zwei in offenen Gläschen befindliche Elektroden zeigten konstant zwölf Stunden lang den Anfangswert.

Kupferbromür-, jodür- und -rhodanürlösung wurde — mutatis mutandis — ebenso dargestellt. Diese drei Niederschläge wurden aus Kupfersulfatlösung mit schwefliger Säure und Brom-, Jod- und Rhodankalium gefällt. Die sofort nach dem Einsetzen der Gläser erhaltenen Potentiale weichen bei den einzelnen Elektroden von deren Endwerten, wie sie durch 16stündiges Stehen als konstant beobachtet wurden, beim Chlorür und Bromür um durchschnittlich 0,002 Volt, beim Jodür um 0,006 Volt ab, und zwar teils nach oben, teils nach unten. Bei den beiden ersten Salzen zeigten je zwei Elektroden von Anfang bis zu Ende den Wert konstant, auf den die weniger gleichmässigen Elektroden sich später auch einstellten. Kupferchlorür wurde ausserdem noch in 0,005 und 0,515 n HCl suspendiert gemessen. Die gefundenen Potentiale sind

$$\left.\begin{array}{l} +\,0{,}0272 \\ +\,0{,}1410 \end{array}\right\} \text{Volt.}$$

Die Werte aller drei Lösungen sind zum Vergleich wie folgt zusammengestellt:

Cu Cl in H Cl n	Volt	Differ.	Cu-Ionen-Konzentr.
0,005	0,0272		14,1
		0,0678	
0,05	0,0950		= 1 gesetzt
		0,0460	
0,515	0,1410		$1{,}7 \cdot 10^{-1}$

Wie beim Quecksilber noch näher erörtert werden wird, muss sich theoretisch bei der Messung des Kupfer-

chlorürs, ob es auch die Formel Cu Cl oder $Cu_2 Cl_2$ habe, in zwei um eine Zehnerpotenz verschieden konzentrierten Salzsäurelösungen, die für einen einwertigen Elektrolyten erforderliche Potentialdifferenz 0,058 Volt ergeben. Zwischen der $^n/_2$- und $^n/_{20}$-Lösung ist diese Differenz um 0,01 Volt geringer, zwischen der $^n/_{20}$- und $^n/_{200}$-Lösung um 0,01 Volt grösser als der theoretische Wert; die Gesammtpotentialdifferenz zwischen $^n/_2$- und $^n/_{200}$-Lösung würde daher der Theorie wieder entsprechen. Doch scheint diese letztere Uebereinstimmung nur eine zufällige zu sein. Denn wenn auch die zwischen $^n/_2$- und $^n/_{20}$-Lösung liegende kleinere Differenz durch die Berücksichtigung des Dissociationsgrades erklärt werden könnte, so ist bei der Differenz von $^n/_{20}$ zu $^n/_{200}$ das Hinausgehen über den theoretischen Wert für eine Zehnerpotenz Conzentrationsverschiedenheit völlig unerklärlich.

Potentialmessungen an Mercurosalzen.

Bezüglich der Ausführung derselben ist zu bemerken, dass gut gereinigtes Quecksilber in die Gläschen gegossen wurde und zwar so viel, dass die in Glasröhren eingeschmolzenen nnd ausserdem mit Paraffin vergossenen Platinelektroden, die die Verbindung herstellten, soweit das Metall hervorragte, vollkommen davon bedeckt waren. Hierauf erst wurden die in ihren Lösungen suspendierten Niederschläge eingefüllt, so dass die ganze Quecksilberoberfläche mit fester Substanz dicht bedeckt, das Platin aber mit den Elektrolyten überhaupt nicht in Berührung gekommen war. Die Niederschläge wurden aus einer kalt gesättigten und mit Quecksilber geschüttelten Mercuronitratlösung durch Zusatz der betreffenden Fällungsmittel dargestellt, gewaschen und in ihren Lösungen von bekannter Konzentration suspendiert nochmals mit Hg geschüttelt, um eventuell oxydierte Substanz wieder zu reduzieren. Es ist bekannt, dass die Normalelektrode kurze Zeit nach ihrer Zusammensetzung das ihr zukommende Potential liefert, ein Zeichen, dass die Lösung von Quecksilberchlorür in

Chlorkalium sich schnell vollständig herstellt. Ebenso verhält es sich mit den meisten anderen Quecksilbersalzen in ihren Lösungen. Nachdem nämlich die Niederschläge ganz kurze Zeit geschüttelt und in die Gläschen gebracht worden waren, ergab die erste Messung in den meisten Fällen ein Potential, das gegen das der letzten kaum differierte. An der in Betracht kommenden Berührungsstelle, d. h. an der mit Niederschlag dauernd dicht bedeckten Quecksilberoberfläche musste also bald eine gesättigte Lösung vorhanden sein. Bei den Messungen, wo die Potentialwerte schwankendere sind, ist dies mit grösserer Wahrscheinlichkeit auf eine Veränderung des Niederschlages oder Lösungsmittels zurückzuführen, als auf eine mangelnde Sättigung.

Mercurochromat

wurde auf zweierlei Art dargestellt und in zwei verschiedenen Lösungen suspendiert, gemessen.

I. Aus $K_2 Cr_2 O_7$ und $Hg_2(NO_3)_2$. Der Niederschlag war dunkelrotbraun gefärbt. Er wurde in einer Lösung von 0,05 n-$K_2 Cr_2 O_7$ + n-KNO_3 mit Hg geschüttelt, wobei seine Farbe in ein wesentlich helleres Rotgelb überging. Diese Farbänderung schritt während der Dauer der Messung fort; auch konnte eine deutliche Entwickelung von Gasblasen in der Flüssigkeit beobachtet werden. Die mit vier von einander unabhängigen Elektroden ausgeführten Messungen lieferten als Anfangspotentiale:

No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
— 0,308	— 0,300	— 0,308	— 0,306 Volt.

Keiner dieser Werte blieb indessen konstant. Nach zwei Stunden war das Potential bei allen Elektroden um durchschnittlich 4—6 Millivolt gestiegen, was einer Zunahme der Quecksilberionen entspricht, nach 12 Stunden dagegen waren die Werte um ungefähr 0,02 Volt teils grösser, teils kleiner geworden, so dass also ersichtlich war, dass in den einzelnen Gläschen Veränderungen nach ver-

schiedener Richtung hin sich vollzogen hatten. No. 1 und No. 4 mögen dies veranschaulichen.

	No. 1	No. 4	
Anf.	— 0,308	— 0,306	Volt.
2 Std. später	— 0,307	— 0,286	
12 „ „	— 0,320	— 0,292	

No. 2 und No. 3 gaben als Endwerte — 0,319 — 0,303 Volt.

Auf Grund dieser Messungsresultate wurde das Mittel aus den ziemlich übereinstimmenden Anfangswerten zur Berechnung der Quecksilberionenkonzentration benutzt. Aber auch dieser Wert ist wegen der schon vor der ersten Messung bis zu einem gewissen Grade eingetretenen Veränderung des Niederschlages als kein ganz maassgebender zu betrachten.

II. wurde Mercurochromat aus $K_2\ Cr\ O_4$ und $Hg_2\ (NO_3)_2$ dargestellt. Das Filtrat von diesem Niederschlage zeigte nicht mehr die gelbe Farbe des Mono- sondern die rotgelbe des Bichromats, was auf Bildung eines basischen Quecksilberchromats hinweist. Der Niederschlag selbst hatte dieselbe Farbe wie der mit $K_2\ Cr_2\ O_7$ dargestellte. Er wurde in einer Lösung von 0,05 n-$K_2\ Cr_2\ O_4$ + n-$K\ NO_3$ mit Hg geschüttelt, wobei zunächst keine Farbänderung eintrat. Dieselbe zeigte sich aber nach einiger Zeit ebenfalls und nach $1^1/_2$ Stunden besass der Niederschlag dieselbe hellrote Farbe wie der in $K_2\ Cr_2\ O_7$ suspendierte. Es geht also in beiden Fällen wohl dieselbe chemische Veränderung des Elektrolyten in Berührung mit dem metallischen Quecksilber vor, nur dass in der Lösung in $K_2\ Cr\ O_4$, die ja nur die Hälfte der im Bichromat enthaltenen reducierbaren Chromsäure enthält, dieser Prozess langsamer verläuft. Eine Reduction von Chromatlösungen durch metallisches Hg ist übrigens bekannt. Es gelangten 4 unabhängige Elektroden, und nachdem diese 2 Stunden beobachtet worden waren, noch 2 weitere zur Anwendung. Die Anfangswerte und die nach 6 Stunden beobachteten Potentiale sind die folgenden:

No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6
		Volt			
— 0,222	— 0,212	— 0,181	— 0,200	— 0,169	— 0,185
— 0,219	— 0,224	— 0,2098	— 0,209	— 0,174	— 0,187

Bei der Unsicherheit dieser Resultate wurde auf eine Berechnung der Quecksilberionenkoncentration verzichtet, nur sei darauf hingewiesen, dass das Potential, mithin die Quecksilberionenkoncentration in der Lösung des Niederschlages in $K_2 Cr O_4$ wesentlich kleiner ist, als in der in $K_2 Cr_2 O_7$, wie es die grössere $Cr O_4''$-Jonenkoncentration im $K_2 Cr O_4$ nach dem Massenwirkungsgesetz fordert.

Mercurophosphat

wurde aus überschüssigem $Na_2 HPO_4$ mit $Hg_2 (NO_3)_2$ gefällt. 4 von einander unabhängige Elektroden lieferten als Anfangspotentiale — 0,1376 bis — 0,1370 Volt. Diese Werte blieben 12 Stunden lang konstant, das Mittel daraus, — 0,1372 Volt wurde für die Berechnung der Quecksilberionenkoncentrationen benutzt.

Mercurocarbonat

wurde aus neutralem Alkalicarbonat und $Hg_2 (NO_3)_2$ dargestellt; da es ein äusserst unbeständiger Körper ist,[1]) so war zu erwarten, dass die Potentiale nicht konstant bleiben würden. Die 4 unabhängigen Elektroden lieferten folgende Werte:

No. 1	N. 2	No. 3	No. 4
	Volt		
Anfg. — 0,109	— 0,103	— 0,0956	— 0,1026
9 Std. sp. — 0,095	— 0,0954	— 0,094	— 0,0954
weit. 2 Tage — 0,095	— 0,0954	— 0,0924	— 0,0930

Hiernach musste angenommen werden, dass bei der ersten Messung der Körper noch in der Umsetzung begriffen war. Die relative Konstanz und Uebereinstimmung der Endwerte dagegen berechtigte zu dem Schlusse, dass

[1]) Vergl. Dammer, Bd. 2, II.

der Endzustand erreicht sei, und zur Verwendung des Mittelwertes aus ihnen — 0,093 Volt, zur Berechnung der Quecksilberionenkonzentration.

Obgleich über Quecksilberchlorür, -bromür, -jodür, -oxydul und -sulfür bereits einige Potentialmessungen existieren,[1]) die aber bei anderer Temperatur und in anderen Konzentrationen der betreffenden Anionen ausgeführt sind, so wurden des besseren Vergleiches wegen diese Körper auch hier der Messung unterzogen.

Mercurochlorid

Für die Kette: Normalelektrode-Calomel in

$^{n}/_{20}$ K Cl + n-K NO_3

ergaben 4 unabhängige Elektroden übereinstimmend und konstant ein Potential von — 0,0768 Volt. Hieraus berechnet sich die in der Tabelle angegebene Ionenkonzentration.

Nun entspricht das für diese Konzentrationskette gefundene Potential annähernd denjenigen, welches sich für einen einwertigen Elektrolyten nach der Nernst'schen Formel: $\pi = R\ T \ln \frac{c}{c'}$, berechnet, wo c und c' die Quecksilberionenkonzentrationen in den beiden um $1^1/_2$ Zehnerpotenzen in Bezug auf K Cl verschiedenen Lösungen bedeutet. Der theoretische Wert für eine Konzentrationskette eines einwertigen Elektrolyten, wo die betreffenden Ionenkonzentrationen um $1^1/_2$ Zehnerpotenzen verschieden sind — die Quecksilberionenkonzentionen müssen sich unter der Annahme vollständiger Dissotiation des K Cl umgekehrt verhalten, wie die Chlorionenkonzentrationen — wäre rund gerechnet 0,074 Volt.

Die Differenz zwischen diesem und dem gefundenen 0,0768 Volt lässt sich genügend durch die Beeinflussung des K Cl durch das in der Lösung noch ausserdem vorhandene K NO_3 erklären. Der gleichionige Zusatz drängt die Chlorionenkonzentration zurück, so dass das Verhältnis nicht mehr 1 : 0,05, sondern 1 : (0,05 — x) ist.

[1]) Bugarsky, Zeitschr. anorg. Chem. Bd. 14.

Aus den beiden Formeln

$$0{,}074 = R\,T \ln \frac{1}{0{,}05}$$

$$0{,}0768 = R\,T \ln \frac{1}{0{,}05 - x}$$

woraus folgt

$$0{,}028 = R\,T\,(\ln 0{,}05 - \ln [0{,}05 - x])$$

$$\text{und } x = 0{,}05 - e^{\left(\ln 0{,}05 - \frac{0{,}0028}{R\,T}\right)}$$

berechnet sich $x = 0{,}0052$ Mol.

Nun herrscht bekanntlich Unsicherheit über die Molekularformeln der Mercurosalze, speziell des Mercurochlorids. Während einige Forscher[1]) aus der Dampfdichte die Formel Hg Cl ableiten, schreiben andere[4]) dem Calomel daraus die Formel Hg_2Cl_2 zu, weil sein Dampf in Hg und $HgCl_2$ zerfällt. Ogg[6]) fand für Konzentrationsketten aus 2 um eine Zehnerpotenz verschiedenen Mercuronitratlösungen nahezu, das theoretische Potential für einen zweiwertigen Elektrolyten. Hieraus ergiebt sich, dass das Quecksilber in der Lösung dieses letzteren Salzes nicht als Ion $\dot{Hg}$, sondern als Ionenkomplex[7]) $\ddot{Hg}_2$ vorhanden und somit die Formeln $Hg_2(No_3)_2$ die richtige ist.

Man könnte nun versucht sein, aus der Thatsache, dass die hier gemessene Konzentrationskette: Calomel in n-K Cl Calomel in $^n/_{20}$ K Cl nahezu die Potentialdifferenz eines einwertigen Elektrolyten zeigt, den Schluss zu ziehen, das Calomel enthielte in seinen Lösungen das Ion $\dot{Hg}$ und ihm gebühre daher die Formel Hg Cl. Dass dieser Schluss aber nicht statthaft ist, beweist folgende Ueberlegung: Ist die Formel des Calomels Hg Cl, so ist das Quecksilber

---

[1]) Mitscherlich, Pogg. Ann. 29, 139.
[2]) Deville u. Troost, Compt. rend. 45, 821.
[3]) Rieth, Ber. 3, 166.
[4]) Odling, Journ. Chem. 3, 211.
[5]) Harris u. Meyer, Ber. 27, 1482 (1896).
[6]) Zeitschr. phys. Chem. 27, 296.
[7]) Abegg u. Bodlaender, loc. cit. S. 484.

darin als einwertiger Elektrolyt zu betrachten und das gefundene Potential durch die Formel:

$$\pi = R\,T \ln \frac{c}{c'}$$

auszudrücken, wo c und c′ die $\dot{Hg}$ - Ionenkonzentrationen in den beiden Lösungen bedeuten. Nach dem Massenwirkungsgesetz lassen sich andererseits für die beiden Lösungen folgende Gleichungen aufstellen:

$$\begin{matrix} \dot{Hg}.\bar{Cl} = K \\ \dot{Hg}'.\bar{Cl}' = K \end{matrix} \quad \text{folglich} \quad \frac{c}{c'} = \frac{\dot{Hg}}{\dot{Hg}'} = \frac{\bar{Cl}'}{\bar{Cl}}$$

Mithin geht umstehende Formel über in:

$$\pi = RT \ln \frac{\bar{Cl}'}{\bar{Cl}} \quad 1).$$

Ist dagegen die Formel des Calomels $Hg_2\,Cl_2$, so lautet die Potentialformel, weil hier das Quecksilber als zweiwertiger Elektrolyt fungiert:

$$\pi = \frac{R\,T}{2} \ln \frac{c}{c'},$$

wo c und c′ nunmehr die $\ddot{Hg}_2$ - Ionenkonzentrationen der beiden Lösungen sind. Die durch das Massenwirkungsgesetz gegebenen Gleichungen lauten in diesem Falle:

$$\begin{matrix} \ddot{Hg}_2\,\bar{Cl}^2 = k \\ \ddot{Hg}'_2\,\bar{Cl}'^2 = k \end{matrix} \quad \text{folglich} \quad \frac{c}{c'} = \frac{\ddot{Hg}_2}{\ddot{Hg}'_2} = \frac{\bar{Cl}'^2}{\bar{Cl}^2}$$

Mithin geht die Potentialformel über in:

$$\pi = \frac{RT}{2} \ln \frac{\bar{Cl}'^2}{\bar{Cl}^2} = \frac{RT}{2} \ln \left(\frac{\bar{Cl}'}{\bar{Cl}}\right)^2 = \frac{RT}{2}\,2 \ln \frac{\bar{Cl}'}{\bar{Cl}}$$

$$= RT. \ln \frac{\bar{Cl}'}{\bar{Cl}} \quad 2).$$

Aus der Identität von Formel 1) und 2) ist ohne weiteres ersichtlich, dass das gefundene Potential keinen Entscheid zwischen den Formeln Hg Cl und $Hg_2\,Cl_2$ gestattet. Die Frage nach der Molekularformel des Queck-

silberchlorürs ist demnach noch als eine ungelöste zu betrachten.[1])

Die nun folgenden Messungen bis zum Sulfid bedürfen keiner weiteren Erläuterung. Je 4 unabhängige Elektroden lieferten die in der Tabelle verzeichneten Potentiale mit vollkommner Konstanz und ohne auch nur um ein Zehntel-Millivolt von einander zu differieren.

Mercurosulfid

wurde zunächst in gesättigter Schwefelwasserstofflösung suspendiert gemessen. Die erste Messung verlief nicht ganz befriedigend, indem 2 Elektroden — 0,476 Volt
2 andre — 0,486 „
lieferten; eine mit derselben Lösung 2 Tage später ausgeführte Messung lieferte — 0,459 bis — 0,456 Volt. Diese Veränderung ist mit ziemlicher Sicherheit auf ein Entweichen von H_2S aus der Lösung zurückzuführen. Eine neu hergestellte Suspension in frisch zubereitetem H_2S zeigte bei der Messung mit 4 Elektroden — 0,476 bis — 0,472 Volt. Das Mittel aus den Anfangspotentialen wurde demnach für die Berechnung der Ionenkoncentrationen verwendet.

Derselbe Niederschlag wurde in $^n/_{20}$ Na H S[2]) suspendiert und mit drei Elektroden gemessen. Die gefundenen Potentialwerte waren sehr konstant und differierten um 2 bis 3 Millivolt. Das Mittel aus ihnen lieferte die in der Tabelle verzeichnete Ionenkoncentration.

Bezüglich der nun folgenden tabellarischen Zusammenstellung der bei der Queksilberserie erhaltenen Messungsresultate ist noch folgendes zu bemerken. Für Mercuronitrat, dessen Potential in aequivalent-normaler Lösung von Neumann[3]) gemessen worden ist, ist die Ionenkoncentration

[1]) S. Zeitschr. anorg. Chem. 24, 149 u. 25 . . .

[2]) Durch Herstellen einer Natronlauge aus Natrium und Wasser und Sättigen derselben mit H_2S dargestellt.

[3]) Zeitschr. phys. Chem. 14.

nicht bekannt. Ferner hat Ogg[1]) gezeigt, dass das Quecksilber hier in Gestalt von $H\ddot{g}_2$-Ionen vorhanden ist. Für die Berechnung ist mithin in der Formel:

$$\pi - \pi' = \frac{R\,T}{n}\ (\ln c' - \ln c)$$

wo π und c das Potential und die $H\ddot{g}_2$-Ionenkonzentration des Mercuronitrats, π' u. c' dieselben Grössen für das betreffende Salz bedeuten, $c = 1$ und die Wertigkeit $n = 2$ gesetzt. Die in der Tabelle enthaltenen Werte sind folglich relative, auf die von aequivalent n-Mercuronitrat = 1 bezogene $H\ddot{g}_2$-Ionenkonzentrationen.

Tabelle.

Salz	Elektrolyt Formel	Konzentration[1])	Volt	$H\ddot{g}_2$-Ionenkonzentration	Kclat. Pot. $= -0.283 + \pi$ Volt
1) Hg_2CrO_4	K_2CrO_4	0,05	−0,370	$3{,}5.10^{-6}$	− 0,5900
2) Hg_3PO_4	Na_2HPO_4	0,05	−0,1372	6.10^{-12}	− 0,4202
3) Hg_2CO_3	K_2CO_3	0,046	−0,0930	$1{,}9.10^{-13}$	− 0,3760
4) Hg_2CC_2	KCl	0,05	−0,0768	$5{,}5.10^{-14}$	− 0,3598
5) $Hg_2(CNS)_2$	KCNS	0,05	−0,0264	$1{,}08.10^{-15}$	− 0,3094
6) NH_3 Komp.	NH_4OH	0,052	+0,0224	$2{,}4.10^{-17}$	− 0,2614
7) Hg_2Br_2	KBr	0,05	+0,039	$6{,}5.10^{-18}$	− 0,2440
8) Hg_2O	$Ba(OH)_2$	0,025	+0,0900	$1{,}2.10^{-19}$	− 0,1930
9) NH_3 Komp.	NH_4OH	0,790	+0,1236	$8{,}8.10^{-21}$	− 0,1594
10) Hg_2J_2	KJ	0,05	+0,2264	$2{,}9.10^{-24}$	− 0,0566
11) Hg_2S	H_2S	0,067	+0,4760	1.10^{-32}	+ 0,1930
12) HgCN	KCN	0,05	+0,5520	$2{,}7.10^{-35}$	+ 0,2690
13) Hg_2S	NaHS	0,05	+0,7440	$8{,}3.10^{-42}$	+ 0,4610

[1]) loc. cit.

Die aus der Tabelle sich ergebende Reihenfolge der Ionenkonzentration im abnehmenden Sinne geordnet, ist demnach die folgende:

1. Chromat,
2. Phosphat,
3. Carbonat,
4. Chlorür,
5. Rhodanür,
6. Ammoniak-Complex in verd. Ammoniak,
7. Bromür,
8. Oxydul,
9. Ammoniak-Complex in conc. Ammoniak,
10. Jodür,
11. Sulfür in H_2S,
12. Cyanür,
13. Sulfür in Na HS.

Zu dieser Reihenfolge mögen noch einige bestätigende Reagenzglasversuche angeführt werden. $^n/_{10}$ Ammoniak wandelt Calomel in $^n/_{10}$-K Cl suspendiert sofort in den als „schwarzes Praecipitat" bekannten Complex um. Bromür in $^n/_{10}$-K Br suspendiert wird davon aber nur grau gefärbt. Concentriertes Ammoniak dagegen bewirkt auch hier die Bildung des schwarzen Complexniederschlages. Diese Abhängigkeit der Quecksilberionenkonzentration im NH_3-Complex vor der Konzentration des umgebenden Ammoniaks gemäss dem Massenwirkungsgesetz und die Mittelstellung des Bromürs zwischen den beiden Complexlösungen muss umsomehr hervorgehoben werden, als sich in Dammer's Handbuch nur die ganz allgemeine Angabe findet, Quecksilberbromür werde von Ammoniak grau gefärbt, Chlorür dagegen schwarz. Die obigen Versuche und Potentiale beweisen, dass bei genügender Konzentration des NH_3 die Complexbildung im Bromür ebenso eint itt, wie im Calomel. Es mag ferner noch als Bestätigung der Theorie hinzugefügt werden, dass Mercurojodyd sich selbst in konzentrierteren Ammoniaklösungen nicht in den schwarzen Complex umwandelt, während der aus Calomel dargestellte und in

0,1 - 1,6 u. ca. 5fach normal Ammoniak suspendierte Complex sich in einem geringen Ueberschuss von $^n/_{10}$-K J unter leichter Graufärbung der Flüssigkeit auflöst. Dies ist eine Bestätigung der in der Tabelle verzeichneten Thatsache, dass der Ammoniakkomplex in verdünnterem Ammoniak gelöst bei weitem mehr Quecksilberionen enthält, als die Suspension des Jodürs in Jodkalium. Dieser Auflösungsvorgang könnte nämlich ohne eine vorhergehende Umwandlung des NH_3-Complexes in Jodür nicht recht verständlich sein. Die Thatsache dagegen, dass Hg_2J_2 in KJ sehr weitgehend in HgJ_2 u. Hg zerfällt, ist bekannt.[1]) Da das Jodid sich unter Complexbildung in KJ löst, so muss sich auch das Jodür — wie bekannt[2]) — unter Hg-Abscheidung in KJ lösen. Die Auflösung des NH_3-Complexes in KJ beruht daher zweifellos auf seiner vorhergehenden Umwandlung ins Jodür.

Potentialmessungen der Blei-, Cadmium- und Zinkreihe.

Bevor die eigentlichen Messungsresultate der Salze dieser 3 Metalle angegeben werden, müssen noch einige Betrachtungen theoretischer Natur vorausgeschickt werden. Wir haben es nämlich einerseits bei den Blei-, Cadmium- und Zinksalzen häufiger als bei denen der beiden vorhergehenden Metalle mit Niederschlägen zu thun, die ihre chemische Natur entweder leicht verändern,[3]) oder die je nach der Methode des Darstellens, Auswaschens etc. veränderliche Formen aufweisen. Man wird also bei der Messung der elektromotorischen Kraft der Elektrode in Berührung mit solchen Salzlösungen erstens darauf gefasst sein müssen, kein konstantes Potential, sondern einen Gang desselben zu erhalten, der schliesslich einen konstanten

[1]) Dammer, Bd. 2, II.
[2]) Miller u. Kiliani, Lehrb. der anorg. Chem. S. 188.
[3]) Vgl. z. B. Dammer, anorg. Chem. Bd. II.

Endwert erreichen muss. Zweitens könnte der Fall eintreten, dass mehrere Messungen in der Lösung desselben Salzes sehr verschiedene Werte liefern, wenn dieselbe nicht jedesmal unter den gleichen Bedingungen dargestellt ist. Andererseits sind nach der Neumann'schen Spannungsreihe Blei, Cadmium und Zink erheblich elektropositiver als der Wasserstoff, während Kupfer und Quecksilber eine kleinere Lösungstension besitzen als dieser. Bei den Potentialmessungen in Salzlösungen der ersteren 3 Metalle ist daher die Elektrode der Normalelektrode gegenüber stets Lösungselektrode. Je unedler also die Metalle sind, aus denen die Elektroden bestehen, oder je grösser ihre Elektroaffinität (Ionenbildungstendenz) ist, um so leichter kann auch der Nebenvorgang eintreten, dass die Elektrode in Berührung mit einer wässerigen Lösung nicht nur in Wechselwirkung mit ihren eigenen Ionen tritt, sondern auch unter Entladung von Wasserstoffionen Eigenionen bildet, d. h. sich unter Wasserstoffentwickelung auflöst. Dann aber wird durch diesen Nebenvorgang die Elektrode irreversibel, da die Wasserstoffentwickelung durch ein Metall unter Eigenionenbildung keine in der gemessenen galvanischen Kette umkehrbare Reaktion ist.

Das beobachtete Potential, aus dem wir nach der Nernst'schen Formel die Ionenkonzentration berechnen wollen, ist mithin dann kein Mass mehr für die maximale Grösse derjenigen Arbeit, die geleistet wird, wenn die Elektrode sich in reversibler Weise unter Eigenionenbildung auflöst. Denn entfällt ein Teil der Gesammtarbeit auf einen nicht umkehrbaren Nebenvorgang, — wir haben hier gleichsam ausser dem eigentlich zu beobachtenden Element: Elektrode gegen Eigenionen, noch das für diesen Fall irreversible: Elektrode gegen Wasserstoffionen — so wird die gefundene elektromotorische Kraft um diesen Betrag falsch. Das Potential entspricht dann nicht mehr der Formel:

$$\pi = \frac{R\,T}{n} \ln \frac{P}{c},$$

sondern ist um eine Grösse Q kleiner. Die in der Kette: Elektrolyt/Normalelektrode beobachteten Werte werden gegeben durch den Ausdruck:

$$\pi = \frac{RT}{n} \ln \frac{P}{c} - K \text{ [1]}$$

Tritt nun Wasserstoffentwicklung ein, so ist die Formel:

$$\pi = \frac{RT}{n} \ln \frac{P}{c} - Q - K$$

Die beobachteten Werte fallen also kleiner positiv aus, als sie sind, wenn der Nebenvorgang nicht eingetreten ist; das ist aber derselbe Effekt, wie wenn im umkehrbaren Element die Metallionenkonzentration c grösser würde. Folglich werden wir bei allen den inkonstanten Messungen, wo die Potentialänderung im Sinne einer zunehmenden Ionenkonzentration verläuft, eine Berechnung dieser letzteren aus dem Wert der elektromotorischen Kraft nach der Nernst'schen Formel nicht mehr ausführen dürfen, weil die Befürchtung nahe liegt, dass der Auflösungsvorgang unter H-Entwicklung eingetreten sein könne. Es ist mithin von Wichtigkeit, eine Überlegung anzustellen, in welchen von diesen zweifelhaften Fällen die Potentialänderung auf den erwähnten Nebenvorgang zurückgeführt werden muss und in welchen nicht.

Es ist nämlich für diesen Auflösungsvorgang ausser dem Charakter des Elektrodenmetalls noch die Beschaffenheit der betreffenden Lösung massgebend, d. h. die Konzentration der in ihr vorhandenen Wasserstoff- und aus dem Salz stammenden Metallionen.

In Folgendem soll für jedes der hier in Betracht kommenden Metalle diejenige Konzentration seiner Eigenionen in der Lösung festgestellt werden, bei der in alkalischer neutraler oder saurer Lösung der Auflösungsvorgang der eintauchenden Elektrode grade eben stattfinden kann. Nach der Nernst'schen[2] Definition ist die Bedingungsgleichung

[1] Wo K das Potential der Normalelektrode bedeutet.

[2] Nernst, Lehrb. d. theor. Chem. S. 674.

für die Auflösuug eines in eine Lösung tauchenden Metalls unter Wasserstoffentwicklung:

$$\frac{RT}{n} \ln \frac{P}{p} > RT . \ln \frac{P'}{p'} ,$$

wo n die Wertigkeit P die Lösungstensionen und p den osmotischen Druck der in der betreffenden Lösung befindlichen Ionen des Metalls, P' die Lösungstensionen des Wasserstoffes von Atmosphärendruck und p' den osmotischen Druck der Wasserstoffionen in der Lösung bedeutet. Da die osmotischen Drucke der Ionen direkt proportional sind den Ionenkonzentrationen, so geht die Formel über in:

$$\frac{RT}{n} \ln \frac{P}{c} > RT . \ln \frac{P'}{c'} ,$$

wo c und c' die Konzentrationen der beiden Ionenarten sind. Nun aber hat Caspari[1]) gezeigt, dass dieser Gleichung nach ein Glied zugefügt werden muss. Jedes Metall bedarf nämlich, um sich in einer Lösung unter H-Entwicklung aufzulösen noch ausserdem einer konstanten elektromotorischen Kraft, der sogenannnten Überspannung, ohne deren Vorhandensein es in vielen Fällen auch garnicht möglich wäre, aus sauren Lösungen Metalle von grösserer Zersetzungsspannung durch Elektrolyse noch eher abzuscheiden als den Wasserstoff. Bezeichnet man diese Grösse mit η so lautet die Gleichung nunmehr:

$$\frac{RT}{n} \ln \frac{P}{c} > RT . \ln \frac{P'}{c'} + \eta ,$$

daraus folgt:

$$c = e^{-\frac{n\eta}{RT}} \left(\frac{c'}{P'}\right)^n P = K . c'^n , \quad \text{wo}$$

$$K = e^{-\frac{n\eta}{RT}} \frac{P}{P'^n} .$$

Nach dieser Formel ist unter zu Grundelegung der von Neumann[2]) angegebenen Werte für die Lösungs-

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 30, 89. 1899;
oder Zeitschr. f. Elektrochem. 6, 37. 1899.

[2]) Zeitschr phys. Chem. Bd. 14.

tensionen und der Caspari'schen Zahlen für die Überspannungen die Grenze der Ionenkonzentration für Hg_I, Cu_{II}, Pb, und Zn berechnet bis zu der die Auflösung der Elektrode noch nicht stattfindet; für Cd fehlt leider der Wert für η in der Caspari'schen Tabelle. Für die H-Ionenkonzentration in Lösungen, die in Bezug auf Alkali $^n/_{20}$ waren, wo also die Grössenordnung der OH-Ionenkonzentration $= 10^{-2}$ angenommen werden kann ist der Faktor 10^{-12} gesetzt worden, für diejenige in neutralen Lösungen gilt 10^{-7}. In sauren Lösungen ergiebt sie sich aus dem H-Ionengehalt der betreffenden Säuren. Da hier von letzteren Lösungen nur die des Kupfer- und Merkurosulfids in H_2S von gesättigter Lösung in Betracht kommt, so habe ich mich, ohne eine genauere Berechnung damit begnügt, die hier vorhandene H-Ionenkonzentration entsprechend der nach den Zusatz von KNO_3 noch ungefähr 0,6 an H_2S normalen Lösung und der Konstante für die Dissociation desselben[1]) rund $= 10^{-3}$ zu setzen. Die so berechneten Grössenordnungen der Metallionenkonzentrationen sind abgerundet:

Metall	Lösungsbeschaffenheit		
	alkal.	neutr.	sauer
Cu	10^{-46}	10^{-36}	10^{-28}
Hg	10^{-38}	10^{-33}	10^{-29}
Pb	10^{-44}	10^{-34}	
In	10^{-24}	10^{-14}	

Die unter diesen Voraussetzungen für die Kupfersalze als Grenzwerte berechneten Ionenkonzentrationen zeigen im Vergleich mit den in der Tabelle der Kupfersalzmessungen verzeichneten, dass hier die Befürchtung einer Beeinflussung der Potentialwerte durch den Nebenvorgang der Elektrodenauflösung ausser in den beiden letzten Cyanen-

[1]) $K = 570.10^{-10}$.

und Sulfidlösungen, wo der Alkalititer kleiner als 0,05 ist, ausgeschlossen ist. Die grosse Konstanz fast aller Quecksilbersalzmessungen beweist, dass ein störender Nebeneinfluss durch die Elektrode in diesem Sinne nicht vorhanden war; beim Chromat,[1]) Carbonat etc. handelte es sich deutlich erkennbar um eine Veränderung des Elektrolyten selbst. Beim Blei sind die Messungen der Haloidsalze einschliesslich des Rhodanids konstant. Die übrigen, nach der Fällungsmethode ausgeführten Beobachtungen zeigen zwar Gänge, die aber nach einer abnehmenden Ionenkonzentration hin verlaufen und einen konstanten Endwert erreichen. Auch zeigt die Tabelle, dass die auf diejenige von $Pb\,Cl_2 = 0{,}0194$ Mol. pro Liter bezogenen Pb-Ionenkonzentrationen die untere, unter Voraussetzung des angegebenen η-Wertes, berechnete Grenze lange nicht erreichen. Für Cadmium lässt sich kein Vergleich ziehen, da η-Wert sowie absolute Ionenkonzentration fehlt. Doch ist der grösste Teil der Messungen konstant; bei den übrigen änderten sich die Potentiale im Sinne einer abnehmenden Ionenkonzentration und wurden schliesslich konstant. Ebenso ist es beim Zink, nur dass wir hier annähernd bestimmen können, dass die Ionenkonzentration nur im Sulfid die erlaubte Grenze unterschreitet.

Es folgen nun die einzelnen Messungsreihen der hier vorbesprochenen 3 Metalle.

Reihe der Bleisalzmessungen.

Die Halogenverbindungen des Bleies einschliesslich des Rhodanids sind noch nach der für Kupfer und Quecksilber angewendeten Methode, die Niederschläge darzustellen, auszuwaschen und sie dann in Lösungen von bekannter Konzentration zu suspendieren, der Potentialmessung unterzogen worden. Als Elektroden fungierten Streifen aus Lautenthaler Raffinadblei, die nach der im Betriebslaboratorium

[1]) Aehnliche Beobachtungen wurden übrigens bei allen Chromaten gemacht.

der Bergakademie Clausthal ausgeführten Analyse 99,98 % Blei enthielten. Sie wurden blank gerieben und bis fast zum Ende mit einer Auflösung von Guttapercha in Collodium isoliert. Dieselben wurden zur Prüfung mit nur blankgeriebenen und elektrolytisch verbleiten Streifen aus Antimon-Blei-Legierung, wie sie zu Akkumulatoren verwendet werden, zusammen in dieselbe Bleiacetatlösung getaucht und die Potentiale gemessen. Sämmtliche differierten im Maximum um ein Millivolt von einander.

Bleichlorid

wurde in $^1/_2$, $^1/_{20}$ und $^1/_{200}$ n — K Cl suspendiert gemessen; es kamen jedesmal 3 oder 4 unabhängige Elektroden zur Anwendung. Die letzte Messung wurde 2 mal in unabhängig von einander dargestellten Lösungen ausgeführt. Bei sämmtlichen Messungen betrug die grösste Differenz zwischen den Werten der einzelnen Elektroden 0,5 Millivolt.

Elektrolyt	Volt	Differenz
1) $PbCl_2$ in $^n/_2$ KCl + n - KNO_3	+ 0,5140	0,0314
2) $PbCl_2$ „ $^n/_{20}$ KCl + n - KNO_3	+ 0,4826	0,0030
3) $PbCl_2$ „ $^n/_{200}$ KCl + n - KNO_3	+ 0,4796	

Berechnet man aus den Potentialdifferenzen die Verhältnisse der Bleiionenkonzentrationen dieser Lösungen, so ergiebt sich:

$$\frac{Pb\ddot{}_{1)}}{Pb\ddot{}_{2)}} = 0{,}087 \ , \ \frac{Pb\ddot{}_{2)}}{Pb\ddot{}_{3)}} = 0{,}79$$

Nun müsste aber, da sich die Bleiionenkonzentrationen im Verhältnis des Quadrats der Chlorionenkonzentrationen ändern, bei beiden das Verhältnis wie 1:100 sein, wenn nicht einerseits die durch die Eigenlöslichkeit des $PbCl_2$ hineingebrachten Cl'-Jonen, andererseits die Beeinflussung der Cl'-Jonenkonzentration des KCl durch den gleichionigen

Zusatz von n-K NO_3 zu berücksichtigen wäre. Über letzteren Einfluss kann man vorläufig nur ziemlich unsichere Annäherungsannahmen machen, wie diejenige, dass der Dissociationsgrad für beide Elektrolyte deren gemeinsamer Konzentration entspricht. Die Eigenlöslichkeit von Pb Cl_2 ist von von Ende[1]) bestimmt worden.

Sie ist

In	Mol pro L.	Verhältnis
$^n/_2$ K Cl	0,0074	1 : 3
0,06 n K Cl	0,02262	2 : 3
$^n/_{200}$ K Cl	0,03699	

Sie würde also für die Potentialdifferenz meiner beiden ersten Lösungen durch die im Verhältnis grössere Löslichkeitszunahme des Pb Cl_2 stärker ins Gewicht fallen, als für die beiden letzten. Andererseits ist die Löslichkeit des Pb Cl_2 in einer $^n/_{200}$ und $^n/_{20}$ K Cl-Lösung schon von einer höheren resp. von einer gleichen Grössenordnung, wie die K Cl-Konzentration dieser beiden Lösungen selbst, während sie in der $^n/_2$-Lösung erheblich unter deren KCl-Gehalt bleibt. Daraus geht hervor, dass die Differenz der Cl'-Ionen zwischen der $^n/_{200}$ und $^n/_{20}$ KCl-Lösung durch die vermittelst der Eigenlöslichkeit des $PbCl_2$ hineingebrachten erheblich mehr ausgeglichen werden muss als diejenige zwischen der $^n/_{20}$ und $^n/_2$ KCl-Lösung. Hierdurch erklären sich die Verschiedenheiten der Potentialdifferenzen zwischen den Lösungen 1 : 2 und 2 : 3 in qualitativer Weise. Eine quantitative Berechnung könnte unter Zuhilfenahme der von von Ende festgestellen Werte für die Konstanten der primären und secundären Spaltung von Pb Cl_2 vorgenommen werden, da die stufenweise Zurückdrängung der Bleiionen berücksichtigt werden müsste. Eine genaue Uebereinstimmung ist aber wegen der Möglichkeit einer Complexbildung und der Beeinflussung durch den Nitratzusatz nicht zu erwarten. Deshalb wurde hier von Berechnungsversuchen Abstand genommen.

[1]) Inaugural-Dissertation. Göttingen 1899.

Eine vergleichende Rechnung mit den Potentialen der drei K Cl-Lösungen und den Angaben[1]) über eine gesättigte wässerige Bleichloridlösung führte zu Resultaten, die den der Theorie nach zu erwartenden gradezu entgegengesetzt sind. Es ist also ersichtlich, dass die Verhältnisse hier zu compliciert sind, um vorläufige Betrachtungen anstellen zu können.

Eine Potentialmessung von Bleichlorid in $^n/_{20}$ Salzsäure ergab 0,4846 Volt. Da das Potential desselben Niederschlages in $^n/_{20}$ K Cl 0,4826 Volt betragen hatte, so sind in der salzsauren Lösung noch etwas weniger Bleiionen enthalten als in der erstgenannten. Dies könnte nicht nur auf die Zurückdrängung der Cl'-Ionen im K Cl durch den KNO_3-Zusatz zurückgeführt werden, sondern auch auf eine vergrösserte Neigung des Bleiions mit der Säure Complexe zu bilden, als mit dem Salz.

		Volt
Bleibromid	lieferten constant mit je 4 Elektroden	0,4940—0,4920[2])
Bleirhodanid		0,4940
Bleijodid		0,5460

Findlay[3]) findet für letzteres Salz in $^n/_{20}$ Na J gelöst mit Bleiamalgamelektroden 0,5560 Volt. Die Differenz zwischen diesem und dem von mir in $^n/_{20}$ KJ + n-KNO_3 gefundenen Potential — 0,01 Volt — ist ausserdem noch um 0,005 bis 0,006 Volt zu erhöhen, da Bleiamalgam um so viel niedriger positive Werte liefert als reines Blei[4]). Aus der Potentialdifferenz 0,015 Volt ergiebt sich, dass in meiner Lösung 3,2 mal soviel Bleiionen vorhanden sind als in der Findlay'schen. Dieser Unterschied lässt sich durch die Beeinflussung der Jod-

[1]) Löslichkeit und Dissociationsgrad nach den Bestimmungen von von Ende (loc. cit.) Potential, 0,465 Volt, von Neumann (loc. cit.) gemessen.

[2]) Diese Unsicherheit wurde durch eine Störung im Apparat während der Messung selbst hervorgerufen.

[3]) Zeitschr. phys. Chem. 34, 434.

[4]) Neumann, Zeitschr. phys. Chem. 14.

ionenkonzentration im K J durch den gleichionigen Zusatz von KNO_3 allein nicht erklären, auch kann kaum angenommen werden, dass die Anwendung von Na J statt K J einen Einfluss haben könnte.

Die in der Findlay'schen Anordnung vorhandene Flüssigkeitskette K Cl/Na J hat ebenfalls hierfür keine Bedeutung; also könnte man noch zur Erklärung die theoretisch notwendige wie experimentelle von Noyes[1]), Fernau[2]) und von Ende[3]) konstatierte Löslichkeitserhöhung der Bleihaloidsalze durch die Anwesenheit von NO_3-Ionen heranziehen. Die genannten Verfasser finden sämmtlich, wie zu erwarten und darüber hinaus, eine Zunahme der Löslichkeit, der letztgenannte im Vergleich mit dem theoretisch dafür berechneten Wert beim Chlorid keine abnorme, beim Bromid und speziell beim Jodid aber eine erheblich grössere Löslichkeitserhöhung. Allerdings werden diese Erscheinungen auf die Bildung complexer Moleküle und Ionen zurückgeführt; danach wäre trotz erhöhter Löslichkeit die Zunahme der Bleiionen durch den KNO_3-Zusatz ausgeschlossen.

Als weitere Vermutung über den Ursprung der verschiedenen Ionenkonzentrationen in meiner und der Findlay-schen Lösung könnte man noch auf die von von Ende[4]), gemachte Erfahrung hinweisen, dass bei den Löslichkeitsbestimmungen von $PbBr_2$ in K Br und PbJ_2 in K J keine Uebereinstimmung der einzelnen Resultate zu erzielen war. Verf. meint, dies hänge möglicher Weise mit der von ihm angewandten Bestimmungsmethode des Bleis in den betreffenden Lösungen zusammen. Doch ist hiernach nicht ausgeschlossen, dass auch, je nach den obwaltenden Bedingungen, die Löslichkeit der genannten Salze in ihren beiden Fällungsmitteln thatsächlich eine variable ist.

Berechnet man das Verhältnis der Löslichkeiten von

---

[1]) Zeitschr. phys. Chem., Bd. 9 u, 6.
[2]) Zeitschr. anorg. Chem., Bd. 17, S. 349.
[3]) loc. cit.
[4]) loc. cit.

$PbCl_2 : PbBr_2$ und $PbBr_2 : PbJ_2$ in Wasser aus dem der durch das Potential zu berechnenden Bleiionenkonzentrationen — die zugesetzte Anionenkonzentration darf wohl in allen drei Fällen = 0,05 gesetzt werden — so ergeben sich die Zahlen:

$$\frac{PbCl_2}{PbBr_2} = \sqrt[3]{2{,}25}\,, \qquad \frac{PbBr_2}{PbJ_2} = \sqrt[3]{63}$$

Nach den Angaben von Kohlrausch[1]) aus der Leitfähigkeit und nach den Löslichkeitsbestimmungen von von Ende[2]) auf gewichtsanalytischem Wege lassen sich dieselben Verhältnisse berechnen. Nachstehende Tabelle giebt eine Zusammenstellung dieser auf den drei verschiedenen Wegen bestimmten Grössen.

	Kohlrausch	von Ende	Aus dem Potential
$\frac{PbCl_2}{PbBr_2}$	2,5	1,48	1,31
$\frac{PbBr_2}{PbJ}$	7,5	16,7	3,9

Aus dem Vergleich dieser Zahlen folgt, dass bei $PbCl_2$ und $PbBr_2$ eine ziemlich unerhebliche Veränderung der Bleiionenkonzentrationen in diesen Lösungen durch Komplexbildungen mit $^n/_{20}$ KCl und $^n/_{20}$ KBr stattfindet; auch scheint der Zusatz von KNO_3 für die Löslichkeit dieser beiden Niederschläge nicht so sehr ins Gewicht zu fallen, da die hier gefundene Verhältniszahl mit der auf gewichtsanalytischem Wege gefundenen noch annähernd übereinstimmt. Dagegen ist die Differenz aller drei Werte für Bromid und Jodid, die wohl nur auf einer sehr erhöhten Löslichkeit[3]) des letzteren in $^n/_{20}$ KJ + n - KNO_3 beruhen kann, vorläufig noch nicht näher zu erklären.

Die nach der bisher angewandten Methode mit Bleielektroden an Chromat, Phosphat, Carbonat, Cyanid und

[1]) Leitverm. der Elektrolyte, S. 202.

[2]) loc. cit. bei 25° in reinem Wasser: $PbCl_2 = 0{,}0388$ Mol. pr. L.
$PbBr_2 = 0{,}02628$ „ „ „
$PbJ_2 = 0{,}00158$ „ „ „

[3]) Vgl. S. 46.

Sulfid ausgeführten Messungen gaben sämmtlich nicht übereinstimmende, inkonstante, aber immerhin mit Ausnahme des Sulfids nicht ganz unbrauchbare[1]) Potentialwerte. Bei den Gängen des Potentials, die überall, ausser beim Sulfid, einer steigenden Ionenkonzentration entsprechen, heben sich bei jeder Messung einzelne Zahlen heraus, sei es durch Uebereinstimmung mehrerer Elektroden, sei es durch ein etwas längeres Konstantbleiben eines gewissen Wertes; wirkliche endgültige Konstanz ist aber in keinem Falle zu verzeichnen. Auf Grund dieser charakteristischen Werte ergäbe sich anschliessend ans Jodid die Reihenfolge[2]): Phosphat, Chromat, Carbonat, Cyanid. Diese Reihenfolge wurde durch Reagenzglasversuche weiter festzustellen versucht. Sämmtliche Umwandlungsreaktionen ergaben, dass die erwähnten Niederschläge sich nicht ins Jodid verwandeln, und dass sicher keine Verwandlung von Carbonat und Cyanid ins Chromat, dagegen eine solche von Chromat ins Carbonat stattfindet.

Für das Verhältnis von Chromat zu Phosphat lassen sich aus diesen Versuchen keine klaren Schlüsse ziehen, da in der gemessenen Phosphatlösung auf Zusatz von $^{n}/_{10}$ K_2CrO_4 keine Umwandlung eintrat, in einer frisch zubereiteten dagegen doch. Das Sulfid ergab längere Zeit konstant 0,526 Volt, ein Wert, der sich dann langsam im Sinne einer abnehmenden Ionenkonzentration änderte. Da er aber kleiner positiv ist, als z. B. der im Jodid gefundene, mithin im Sulfid eine grössere Bleiionenkonzentration vorhanden wäre als im Jodid, so dürfte sich nach der Theorie das letztere auf Zusatz von $^{n}/_{20}$ NaHS nicht ins Sulfid umwandeln. Reagenzglasversuche bewiesen aber für das Jodid, — sowie für alle übrigen Bleisalze — das Gegenteil. Also ist wohl anzunehmen, dass bei der Messung des Sulfids noch besondere Nebenumstände eine Rolle spielen. Bei den später nach der Fällungsmethode

[1]) Vgl. hierzu die später zu besprechenden Resultate der Cadmium- und Zinksalzmessungen unter Anwendung der Suspensionsmethode.

[2]) Im Sinne einer abnehmenden Bleiionenkonzentration.

ausgeführten Messungen an denselben Bleisalzen zeigte sich beim Sulfid bei Ausfällung desselben aus Bleinitrat derselbe Potentialwert. Das aus Cyanid durch Zusatz von Na HS erhaltene Sulfid bestätigte dagegen — wie später zu erörtern — die theoretischen Grundlagen dieser Umwandlung vollständig. Eine analoge Erscheinung zeigte sich bei den Sulfiden des Cadmiums und Zinks. Während aber bei diesen letzteren die Ursache in der plötzlichen Aufhebung der Ueberspannung und dem Eintreten des Auflösungsvorgangs durch unmittelbares Hineinbringen der Elektrode in eine die untere Grenze unterschreitende Metallionenkonzentration vermutet werden kann, so ist dies beim Blei — wie vor erwähnt — anscheinend unmöglich. Denn das später durch Umwandlung des Cyanids erhaltene Sulfid lieferte ein Potential, dessen zugehörige Ionenkonzentration die untere Grenze noch nicht erreichen würde[1]). Die Messungen in den erwähnten Salzlösungen sind daher nochmals ausgeführt worden unter Anwendung der später ausführlich zu besprechenden Methode, die Niederschläge aus Lösungen von bekannter Konzentration erst im Element selbst auszufällen und grösstenteils unter Benutzung von Bleiamalgam als Elektroden zu messen. Da beide Variationen bei den Cadmium- und Zinksalzmessungen, deren Resultate nach der Suspensionsmethode und unter Anwendung von elektrolytisch überzogenen Platinelektroden nicht als brauchbar betrachtet werden konnten, gute Dienste geleistet hatten, so stand zu hoffen, dass sich dadurch auch beim Blei konstantere oder wenigstens konstant werdende Potentiale ergeben würden.

Hiermit folgen die Resultate dieser Messungen.

Als Ausgangslösung wurde eine äquivalent-normale Bleinitratlösung mit Bleielektroden aus dem vorerwähnten Lautenthaler Raffinadblei gemessen. Diese Elektroden zeigten aber nicht sofort, wie die ersten, konstante Werte,

[1]) S. Tabelle.

eine Beobachtung, die an Elektroden von demselbem Stück bereits im Clausthaler Laboratorium[1]) gemacht worden war. Anfangs ergaben die beiden, in demselben Gefäss mit der Lösung befindlichen Elektroden 0,4404 Volt, und nach $2^1/_2$ Stunden 0,4430 Volt.

Der letztere Wert blieb dann dauernd konstant, trotzdem die auch von Neumann[2]) sowohl wie von Fernau[3]) beobachtete Erscheinung eintrat, dass die Elektroden sich mit einem gelbgrauen Ueberzug bedeckten. Der von Neumann für dieselbe Lösung mit elektrolytischem Blei gefundene Wert ist: 0,445 Volt. Die Differenz von zwei Millivolt kann einerseits auf die Spuren von Verunreinigungen in dem 99,98procentigen Blei, andererseits auf die Temperaturdifferenz von 7° zurückgeführt werden. Ausserdem giebt Neumann selbst an, dass bei der Messung des Nitrats eben durch den erwähnten Ueberzug der Elektrode Unregelmässigkeiten entstünden. Dieselben sind allerdings von mir nicht beobachtet worden. Eine Bleinitratlösung von demselben Gehalt unter Zusatz von n-KNO_3 gab mit Bleielektroden gemessen Anf.: 0,459 Volt,

nach 1 Stunde: 0,462 „

Also zeigt sich auch hier dieselbe Differenz von 0,003 Volt gegen die Anfangswerte, wie bei der Bleinitratlösung ohne Zusatz. Die Lösung mit n-KNO_3 Zusatz wurde benutzt, um aus ihr im Element selbst die Niederschläge durch Zusatz von Kalium- resp. Natriumsalzen der betreffenden Anionen von bekannter Konzentration und n-KNO_3-Gehalt auszufällen. Der zu messende Elektrolyt enthält also ausser dem betreffenden Bleisalz noch zweifach normal — KNO_3 resp. n-KNO_3 + n-$NaNO_3$. Für jede Messung wurden 2 neue Bleistreifen benutzt, die durch Messen der Ausgangslösung vorher geprüft wurden; sie zeigten sämmtlich das Ansteigen um 2 bis 3 Millivolt gegen den Anfangswert.

[1]) Nach freundlicher Mitteilung von Herrn Prof. Küster.
[2]) Zeitschr. phys. Chem. 14, 212.
[3]) Zeitschr. anorg. Chem. 17, 346.

Bleichromat

in $^{n}/_{20}$ K_2 Cr O_4

Anfangsw.: 0,536 Volt.

Hierauf erfolgte eine langsame Änderung im Sinne einer abnehmenden Ionenkonzentration, Erreichung eines Maximalwertes, der aber bei beiden Elektroden verschieden war und endlich unregelmässiges Wiederabnehmen. Da ein deutlicher Übergang des hellgelben Niederschlages in der Umgebung der Elektrode in einen ziegelroten Körper etwa von der Farbe der Mennige zu bemerken war, so wurde die Messung abgebrochen; die Oberfläche der Elektroden selbst zeigte rote Flecken von derselben Farbe; es ist somit wohl nicht zu bezweifeln, dass eine Veränderung des Bleichromats in Berührung mit metallischem Blei den Grund der Potentialänderung bildet.

Bleiphosphat

in $^{n}/_{20}$ Na_2 HPO_4

Anfangsw.: 0,556 Volt.

Die Messung verlief aber unbefriedigend, indem die Werte dauernd schwankten.

Da es bekannt ist, dass Bleiamalgam als Elektrode den Vorzug vor dem reinen Blei verdient, so wurde elektrolytisch ein bis zum Festwerden gesättigtes Amalgam dargestellt und daraus wurden 2 Elektroden angefertigt. Die Prüfung in der Bleinitratlösung ohne Zusatz ergab für:

Amalgam: 0,4364 Volt.
Amalg. Bleistreifen: 0,4372 Volt.

Neumann findet in derselben Lösung mit:

Amalgam: 0,438 Volt.
Amalg. Blei: 0,439 Volt.

Also wiederholt sich auch bei den Messungen mit Amalgam die Differenz von 0,002 Volt zwischen den hier und von Neumann gefundenen Potentialwerten, die schon bei Anwendung von reinem Blei sich gezeigt hatte. Mithin ist sie wohl mit einigem Rechte auf die Temperatur-

verschiedenheit und nicht auf die Beschaffenheit der Elektroden zurückzuführen.

Mit zwei solchen Amalgamelektroden wurde das Phosphat nochmals gemessen. Der Anfangswert war: 0,549 Volt. Addiert man dazu die vorerwähnte Differenz zwischen Blei und Bleiamalgam — 0,006 Volt, — so ergiebt sich eine befriedigende Übereinstimmung für die Anfangswerte der beiden Phosphatmessungen.

Der Wert stieg dauernd und erreichte im Verlaufe von 22 Stunden 0,610 Volt, welcher Wert mit Schwankungen von 0,005 Volt nach verschiedenen Richtungen hin 9 Stunden weiter konstant blieb. Da der Gang des Potentiales einer abnehmenden Ionenkonzentration entspricht, so darf er wohl auf ein Unlöslicherwerden der Substanz zurückgeführt werden. Anfangs- und Endwert sind daher für die Berechnung der Ionenkonzentrationen der beiden verschiedenen Modificationen benutzt worden.

Bleicarbonat

in $^{n}/_{20}$ K_2 CO_3

wurde ebenfalls zweimal gemessen. Die erste Messung mit 2 Amalgamelektroden lieferte verschiedene Anfangswerte. Das Mittel daraus ist: 0,560 Volt. Eine rasche Änderung nach einer abnehmenden Ionenkonzentration hin trat ein und schliesslich ergaben sich Endwerte, die um 0,670 Volt mit einer Unsicherheit von 0,015 Volt schwankten. Die zweite Messung wurde mit einer Amalgamelektrode und einem Bleistab ausgeführt und verlief im Allgemeinen wie die erste.

	Amalgam	Bleistab
Anfangsw.:	0,573	0,582
rasches Steigen		
Endwerte:	0,675	0,678 bis 0,676
24 Std. konstant		

Mithin darf wohl der Anfangswert nur als ein zufälliger, der Endwert der zweiten Messung dagegen als der eines wirklichen Zustandes betrachtet werden.

Bleicyanid

in $^{n}/_{20}$ KCN

wurde mit 2 Bleielektroden gemessen.

Anfangsw.: 0,582 Volt

Endw.: 0,702 „

24 Std. konstant.

Die zweite Messung mit 2 Amalgamelektroden lieferte den Anfangswert 0,576 Volt. Auch hier stieg der Wert wie bei Messung 1 dauernd bis gegen 0,674 Volt. Ein Konstantwerden wurde indessen nicht abgewartet, da aus dieser Lösung das Sulfid ausgefällt werden sollte, dessen direkte Fällung - wie erwähnt nur ein Potential von 0,526 ergeben hatte. Für das Cyanid darf mithin wohl Anfangs- und Endwert für die Ionenkonzentration in Berechnung gezogen werden, in dem Sinne, dass ihre Differenz einer Umwandlung in einen weniger löslichen Zustand entspricht.

Bleisulfid

wurde dadurch hergestellt, dass zu der Lösung des Cyanids in $^{n}/_{20}$ KCN 25 ccm. NaHS[1]) gegeben wurden; ein Teil des weissen Cyanniederschlages blieb vorläufig dabei trotz Rührens unumgewandelt. Das mit Bleiamalgam gefundene Anfangspotential war: 0,748 Volt. Nach 12 Stunden war kein weisser Niederschlag mehr zu sehen und das Potential 0,790 Volt. Die Messung musste abgebrochen werden, weil beide Elektroden durch ein Versehen beschädigt worden waren. Als ungefährer Massstab für die Grössenordnung der Bleiionenkonzentration darf das beobachtete End-Potential angesehen werden. Hiermit ist also der bei der ersten Sulfidmessung gefundene Widerspruch gegen die oben erwähnten Umwandlungsreaktionen aufgehoben, indem das nunmehr gefundene Potential beweist, dass im Sulfid die kleinste aller Bleiionenkonzentrationen vorhanden ist.

[1]) 0,988 n.

Tabelle der Bleisalzmessungen.

Salz	Elektrolyt Formel	Konzentr.[2]	Volt[1]	Pb-Ionenkonzentr.	Rel. Pot. = − 0,283 + π Volt
$Pb(NO_3)_2$ aequ. n			0,443	0,108	+ 0,160
$PbNO_2$ aequ. norm.	KNO_3	1	0,462	0,024	+ 0,179
$PbCl_2$	K Cl	0,5	+ 0,5140	$4.23 . 10^{-4}$	+ 0,2310
$PbCl_2$	H Cl	0,05	+ 0,4826	$4,9 . 10^{-3}$	+ 0,1996
$PbCl_2$	K Cl	0,005	+ 0,4796	$6.2 . 10^{-3}$	+ 0,1966
$PbCl_2$	H Cl	0,05	+ 0,4846	$4.2 . 10^{-3}$	+ 0,2016
$Pb(CNS)_2$	KCNS	0,05	+ 0,4940	$2,02 . 10^{-3}$	+ 0,2110
$PbBr_2$	K Br	0,05	+ 0,4930	$2.18 . 10^{-3}$	+ 0,2100
PbJ_2	KJ	0,05	+ 0,5460	$3,5 . 10^{-5}$	+ 0,2630
$PbCuO_4$	$\frac{1}{2} K_2GO_4$	0,05	+ 0,536		+ 0,253
Phosphat	$\frac{1}{2} Na_2 HPO_4$	0,05	Anf. + 0,556	$1,6 . 10^{-5}$	+ 0,273
			Ende + 0,615	$1,6 . 10^{-7}$	+ 0,332
Carbonad	$\frac{1}{2} K_2 CO_3$	0.05	Anf. 0,560 b. 0,570		
			Ende + 0,677	$1.2 . 10^{-9}$	+ 0.394
Cyanid	KCN	0,05	Anf. + 0,582	$2 . 10^{-6}$	+ 0,299
			Ende + 0,702	$1,8 . 10^{-10}$	+ 0,419
PbS	Na HS	0,05	+ 0,790		+ 0,507

[1]) Als Potentiale zur Berechnung der Ionenkonzentrationen sind die mit Pb-Elektroden gefundenen Werte benutzt, ebenso wie der Neumann'sche für $PbCl_2$; wo nur Amalgamwerte vorliegen, ist die Durchschnittsdifferenz 0,005 Volt addiert worden.

[2]) Unter „Konzentration" ist hier Mol pro Liter zu verstehen.

Die in der vorstehenden Tabelle angeführten Ionenkonzentrationen beziehen sich auf diejenige einer gesättigten Bleichloridlösung in Wasser unter Benutzung der von von Ende[1]) für Löslichkeit und Dissoziationsgrad gegebenen Grössen und des von Neumann[2]) gefundenen Potentials.

Die Messung des $Pb(OH)_2$ wurde zweimal in $^n/_{20}$ und $^n/_{40}$ Na OH ausgeführt, verlief aber so unbefriedigend, dass das Resultat[3]) hier nicht mitgeteilt worden soll.

Die Reihenfolge der Bleisalze nach abnehmender Ionenkonzentration ist daher auf Grund dieser Werte wie folgt:[4])

$Pb(NO_3)_2$
$Pb(NO_3)_2 + KNO_3$
$PbCl_2$ in $^n/_{20}$ KCl
$PbCl_2$ in $^n/_{20}$ HCl
$PbBr_2$ / $Pb(CNS)_2$[5])
$PbCrO_4$
Phosphat
PbI_2
Carbonat
Cyanid
PbS

Messungen an Cadmiumsalzen.

Die Messungen dieser und noch mehr die der Zinkreihe wurden zunächst unter Anwendung der Methode, die Niederschläge separat darzustellen, dann zu suspendieren, und unter Benutzung von elektrolytisch überzogenen Platin-

[1]) loc. cit.

[2]) loc. cit.

[3]) Dem Potential nach, ungefähr zu schliessen, würde seine Ionenkonzentration zwischen Cyanid und Sulfid einzureihen sein.

[4]) Hier werden von den Niederschlägen nur die aufgeführt, die in vergleichbaren Anionenkonzentrationen gelöst waren.

[5]) Wegen der etwas unsicheren Messung des Bromids ist der Unterschied nicht sicher festzustellen.

oder Cadmiumamalgamelektroden[1]) ausgeführt. Sie lieferten aber keine verwendbare Resultate. Die so gewonnenen Potentiale waren nicht nur völlig inkonstant, d. h. änderten sich im Sinne einer steigenden Ionenkonzentration ohne einen Endwert zu erreichen, sondern mussten sogar unter Zugrundelegung der Neumann'schen Werte durch ihren direkten Widerspruch gegen die analytischen Thatsachen ganz verworfen werden. Neumann fand nämlich mit Cadmiumelektroden im Sulfat und Chlorid gegen die Normalelektrode:

Sulfat + 0,722
Chlorid + 0,734

Dieses Potential wird durch die Formel:

$$\pi = \frac{R\,T}{n} \cdot \ln \frac{P}{c} - (-0{,}560)$$

ausgedrückt. Je kleiner also c, die Metallenionenkonzentration wird, desto grösser positiv muss π werden. Im Widerspruch hierzu waren in einem Teil der Cd-Niederschläge die Potentiale kleiner positiv, als die Neumann'schen Sulfat- und Chloridwerte. Der übrige Teil weist zwar grösser positive Werte auf als diese letzteren, doch sind die Unterschiede so geringfügig, dass man diese Werte, selbst abgesehen von der Inkonstanz, ebenfalls nicht als einwandfreie betrachten dürfte. Für die mit Amalgamelektroden ausgeführten Messungen ist selbstverständlich hierbei die Differenz des Potentials gegen reines Cadmium, — 0,05 Volt — schon mit in Berechnung gezogen. Für die Messungen der Zinkreihe zeigte es sich sogar, dass sämmtliche, in den Niederschlägen gefundenen Potentiale kleiner positive Zahlen sind, als die zugehörige Neumann'sche Messung im Sulfat. Da aber die sämmtlichen in Betracht kommenden Niederschläge aus Chlorid oder Sulfat auf Zu-

[1]) Durch Zusammenschmelzen von 1 Tl. Cd mit 6 Tln. Hg. Das Cadmium war käuflich bezogenes.

satz von Fällungsmittel ausfallen, so stehen diese hier geschilderten Messungsresultate in direktem Widerspruch mit der Theorie. Der diesen unbrauchbaren Ergebnissen zugrundeliegende Fehler ist mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit auf die Beschaffenheit der Elektroden zurückzuführen. Es konnte nämlich mit wenigen Ausnahmen nach der Messung konstatiert werden, dass an den Elektroden mehr oder weniger der elektrolytische Überzug derartig abgefressen war, dass der Platindraht deutlich zu Tage lag. Dies erklärt sich daraus, dass der elektrolytische Überzug fehlerhafter Weise aus Sulfat- und nicht aus Complexlösungen abgeschieden wurde, wodurch er schwammig und undicht wird. Die geringste, mit der Lösung in Berührung stehende Stelle des Platindrahtes aber bewirkt Aufhebung der Überspannung und Auflösung der Elektrode unter H-Entwickelung. Derselbe Vorgang scheint in der Cadmiumreihe bei den Amalgam-Elektroden durch eine Verunreinigung des käuflichen Cadmiums hervorgerufen worden zu sein, wenigstens liegt auch hier der Gang der inkonstanten Werte in demselben Sinne wie bei den elektrolytisch überzogenen. Die beiden Messungsreihen sind daher wiederholt worden. Um das Bedenken einer mangelnden Sättigung der Lösung zu beseitigen — dieser Umstand hätte ja vielleicht auch bei dem Gang der Potentiale nach einer steigenden Ionenkonzentration hin eine Rolle spielen können — sind die Niederschläge erst in der galvanischen Kette selbst dargestellt. Abgemessene ccm der später zu besprechenden aequivalent normalen Lösung von $CdCl_2$ + n-KCl wurden in das Messgefäss gefüllt, das im Thermostaten stand, das Potential dieser Lösung wurde mit beiden Elektroden gemessen und hierauf mit dem betreffenden, vorgewärmten Fällungsmittel von bekannter Konzentration und n-KCl-Gehalt der Niederschlag daraus ausgefällt. Die ccm des Fällungsmittels waren so berechnet, dass nach Ausfällung des Niederschlages die gesammte Flüssigkeitsmenge $^1/_{20}$ n. an Fällungsmittel verblieb. Für die Elektroden wurde Amalgam elektrolytisch dargestellt, indem aus reinen Sulfatlösungen Metall in

destilliertes Quecksilber hinein abgeschieden wurde. Beim Cadmium erstarrte dasselbe ganz während der Elektrolyse, beim Zink zu einer weniger festen, dickbreiartigen Masse. Hierauf wurde es wieder geschmolzen und in dicken Klumpen auf Platindrahtelektroden, die in Glasröhren eingeschmolzen waren, erstarren gelassen, so dass das fremde Metall von einer starken Amalgamschicht überdeckt war. Die Elektroden wurden nach jeder Messung sorgfältig auf etwaige Veränderungen hin untersucht, indem jedesmal vor der neuen Messung durch Messen der bekannten Ausgangslösung ihre Unverändertheit festgestellt wurde. Der Apparat wurde nach dem Muster des in Clausthal benutzten zusammengestellt und gestattete wie dieser direkte Ablesung bis zu 0,0002 Volt. Die Walzenbrücke,[1]) eine Kohlrausch'sche hatte so unerhebliche Kaliberfehler, dass dieselben vernachlässigt werden konnten. Ein Clarkelement, geprüft von der technischen Reichsanstalt, diente zur täglichen Controlle der Brückenspannung von 2 Volt, die ein Akkumulator lieferte. Die Fig. 1 entsprechende selbst gefertigte Normalchlorkaliumelektrode wurde zur Prüfung gegen eine als richtig bekannte Zehntelnormalchlorkaliumelektrode geschaltet und gab die richtige Potentialdifferenz. Die Versuchsanordnung im Thermostaten war etwas vereinfacht. Der zu messende Elektrolyt befand sich in einem Gefäss, in dem die beiden zu jeder Messung verwendeten Elektroden bequem Platz hatten, ohne sich zu berühren. Ein Heber mit n-KCl gefüllt verband nur während der Messung dieses Gefäss mit einem ebensolchen mit n-KCl gefüllten in das die Normalelektrode tauchte; die Flüssigkeitsniveaus in beiden wurden sorgfältig gleich gehalten.

Als Controllmessung wurden die schon von Neumann bestimmten Potentiale der Elektroden in aequivalent-normalen Lösungen von Sulfat und Chlorid bestimmt. Diese Lösungen waren absichtlich ohne Zusatz eines indifferenten Elektrolyten hergestellt, um die Messung der Neumann'schen

[1]) Mit einf. Zusatzwiderstand. S. Abegg, phys. Zeitschr. 1, 179.

völlig identisch zu machen. Neumann hat das Sulfat mit reinem Cadmium, oberflächlich amalgamiertem Cadmium und elektrolytisch bis zur Dickflüssigkeit konzentrierten Cadmiumamalgam gemessen. Es folgen hier die beobachteten Potentiale im Vergleich mit den Neumann'schen.

	Neumann'sche Werte		Flüss.	Meine
Salz	Cd-Elektr.	Amalg.-Cd	Amalg.	Werte
Sulfat	+ 0,722	0,680	0,670	0,670 [1])
	—		—	0,674
			berechn.	
Chlorid	+ 0,734	—	0,682	0,682

Dass Cadmiumamalgam ein kleiner positives Potential liefert als das reine Metall, ist bekannt.[2]) Bei Neumann beträgt diese Differenz in der Sulfatmessung 0,052 Volt, seine entsprechende Messung am Chlorid müsste also 0,682 Volt betragen. Es ergiebt sich demnach, dass meine Sulfatmessung im ungünstigsten Falle um + 4 Millivolt gegen die Neumann'sche differiert, die Chloridmessungen aber übereinstimmen.

In Cadmiumbromid,

dessen Br-Gehalt mit $AgNO_3$ und K_2CrO_4 titriert die Konzentration 0,880 aequivalent-normal ergab, wurde das Potential + 0,6870 Volt gefunden.

Auf volle Normalität hin corrigiert, durch Subtraction von

$$\pi = \frac{RT}{2} \ln 0{,}88 = 0{,}0016 \text{ Volt}$$

ist es 0,6854 Volt.

In Cadmiumjodid,

desssn Jodtiter auf dieselbe Methode[3]) festgestellt wurde und sich als 1,00[4]) n ergab, zeigten die Elektroden das

[1]) Die zweite Ziffer ist das Resultat zweier Messungen, die durch die Inkonstanz des Akkumulators Unsicherheiten bis zu 4 Millivolt hatten. Der erste Wert 0,670 Volt ist nach vollkommener Herstellung der Brückenspannung von 2 Volt gefunden.

[2]) Neumann, loc. cit., Richards u. Lewis, Zeitschr. phys. Chem Bd. 28.

[3]) Mit $AgNO_3$ u. K_2CrO_4 wie beim Bromid.

[4]) Aequivalent-normal.

Potential 0,6780 Volt. Die 3 Potentiale der Haloidsalzlösungen sind demnach:

$$\left.\begin{array}{l} Cd\,Cl_2 + 0{,}6820 \\ Cd\,Br_2 + 0{,}6854 \\ Cd\,J_2 + 0{,}6780 \end{array}\right\} \text{Volt.}$$

Dieses auffällige Resultat, nach welchem dem Jodid eine höhere Cadmiumionenkonzentration zukommt, als dem Bromid und Chlorid, veranlasste die Prüfung der Möglichkeit, dass sich trotz der nahezu gleichen Wanderungsgeschwindigkeit von Cl′, Br′, und J[1]) die Flüssigkeitsketten zwischen Elektrolyt u. K Cl in einem die Reihenfolge verändernden Sinne geltend machten. Daher wurden alle 3 Haloidsalzlösungen in denselben Konzentrationen unter Zusatz von n-K NO_3 nochmals gemessen. Die Resultate sind:

$$\left.\begin{array}{l} \text{Chlorid} + 0{,}6850 \\ \text{Bromid} + 0{,}6890 \\ \text{Jodid} + 0{,}6812 \end{array}\right\} \text{Volt.}$$

Die Unterschiede gegen die entsprechenden Messungen ohne Zusatz von K NO_3 betragen demnach:

$$\left.\begin{array}{l} \text{Chlorid} + 0{,}0030 \\ \text{Bromid} + 0{,}0020 \\ \text{Jodid} + 0{,}0032 \end{array}\right\} \text{Volt.}$$

Beim Bromid ist wieder zu berücksichtigen, dass seine Konzentration um 12 % geringer ist, als die der beiden anderen Lösungen. Die Zahlen zeigen, dass eine erhebliche Verschiedenheit zwischen den 3 Differenzen nicht besteht. Die Beeinflussung des Dissociationsgrades durch K NO_3 sowie die Potientiale der 3 betreffenden Flüssigkeitsketten scheinen für die Haloidsalze des Cadmiums also ziemlich identisch zu sein. Die Erscheinung, dass das Jodid beim Cadmium ein kleiner positives Potential liefert, also eine grössere Ionenkonzentration hätte, als die beiden anderen Haloidsalze, muss demnach auf anderen, vorläufig noch unbekannten Thatsachen beruhen.

[1]) Vergl. Kohlrausch u. Holborn, Ltvg. d. Elektrolyte.

Die 3 Haloidsalze wurden hierauf unter Zusatz von n-K Cl, K Br u. K J in den gleichen Konzentrationen wie vorher der Messung unterzogen. Die in diesen Lösungen gefundenen Potentiale sind:

$Cd\,Cl_2$ + n - KCl	0,7050	Volt
$Cd\,Br_2$ + n - KBr	0,7250	
$Cd\,J_2$ + n - KJ	0,7400	

Wegen der nahezu gleichen Wanderungsgeschwindigkeit von Cl′ Br′ u. J′ kann die elektrometrische Kraft der Ketten KCl/KBr und KCl/KJ nur unerheblich gewesen sein. Die oben verzeichneten Werte sind also mit denen der betreffenden Cadmiumsalze unter Zusatz von n-K NO_3 direkt vergleichbar. Die Unterschiede sind demnach:

$Cd\,Cl_2$ + KCl_2	gegen	$Cd\,Cl_2$ + KNO_3	+ 0,0200	Volt
$Cd\,Br_2$ + KBr	„	$Cd\,Br_2$ + „	+ 0,0360	
$Cd\,J_2$ + KJ	„	$Cd\,J_2$ + „	+ 0,0598	

Für das Bromid muss die etwas kleinere Konzentration berücksichtigt werden, die den Unterschied zwischen den Potentialbeeinflussungen beim Chlorid und Bromid noch etwas verringern würde. So zeigt sich, dass auch beim Cadmium unter Zusatz von gleichanionischen Kaliumsalzen[1]) die Reihenfolge der Potentiale und somit die der Cadmiumionenkonzentrationen in den Haloidsalzlösungen wieder die gleiche ist, wie bei den 3 vorhergehenden Metallen. Chlorid und Bromid zeigen eine bei weitem geringere Differenz als Bromid und Jodid.[2]) Und zwar tritt hier die verschiedene Beeinflussung durch den gleichionigen Zusatz besonders deutlich hervor, da die Lösungen der 3 Cadmiumsalze selbst von nahezu gleicher Konzentration waren. Die stärkere Zurückdrängung der Cadmiumionen in Bromid und Jodid gegenüber derjenigen im Chlorid dürfte sowohl aus dem geringeren Dissociationsgrade dieser beiden Salze in Normallösung erklärt werden, was beim Jodid allerdings mit dem Ergebnis der Messung des reinen

[1]) Von gleicher Konzentration.

[2]) Vergl. Hellwig, Zeitschr. anorg. Chem. 25, 157. 1900.

Salzes im Widerspruch zu stehen scheint, als auch mit einer sehr viel grösseren Neigung, besonders des Jodions, Complexe zu bilden. Aus der KCl-haltigen Chloridlösung wurden durch Zusatz von Fällungsmittel, das ausserdem benfalls n-K Cl enthielt, die Niederschläge in der frühere geschilderten Weise dargestellt. Da soviel wie möglich die Kaliumsalze der Amionen benutzt wurden, so wurde durch die Fällung die Lösung nur konzentrierter in Bezug auf K Cl. In den 3 Fällen, wo Natriumsalze verwendet wurden, enthält die Lösung anstatt dessen nach der Fällung ebensoviel an Na Cl. Doch können bei der fast gleichen Wanderungsgeschwindigkeit von K und Cl und bei der nicht sehr grossen Differenz derselben bei K und Na beide, hierdurch entstehende Flüssigkeitsketten für das eigentliche Potential nichts Erhebliches ausmachen.

Cadmiumchromat

wurde mit $K_2 Cr O_4$ ausgefällt. Die erste Messung ergab mit beiden Elektroden + 0,722 Volt. Dieser Wert blieb 2 Stunden lang konstant, änderte sich dann aber nach einer zunehmenden Cd-Ionenkonzentration hin. Die über dem Niederschlag stehende, anfangs hellgelbe Flüssigkeit änderte allmählich ihre Farbe und zeigte ein deutliches Uebergehen in die rotgelbe des Kaliumbichromats, ein Zeichen, dass sich ein basisches Cadmiumchromat dabei bildet. Die Messung wurde daher wiederholt und ergab 0,716 Volt als Anfangswert. Doch änderte sich das Potential bald in demselben Sinne wie bei der ersten Messung. Wir haben es also hier mit einem leicht veränderlichen, daher, wenigstens in Berührung mit Cd-Metall, nicht unbedingt reproducierbaren Körper zu thun, weswegen die Messung abgebrochen wurde. Wo der ungefähre Wert liegt, ist aus der annähernden Uebereinstimmung der Anfangspotentiale der ersten und zweiten Messung ja einigermassen ersichtlich.

Cadmiumphosphat

wurde mit $Na_2 HPO_4$ ausgefällt.

Als erste Werte zeigte

Elektrode 1 0,742 }
„ 2 0,744 } Volt

nach 2 Stunden zeigten beide Elektroden 0,746 Volt und dieser Wert blieb weitere 5 Stunden lang konstant. Dieser letztere Wert wurde daher als der massgebende betrachtet.

Cadmiumhydroxyd

wurde mit Na OH-Lösung[1]) ausgefällt. Es fiel als dicker, gelatinöser Niederschlag, der deutlich im Verlaufe der Messung ein mehr pulverartiges Aussehen annahm. Als Anfangswert lieferten beide Elektroden 0,750 Volt. Im Verlaufe von 3 Stunden erreichten beide Elektroden allmählich den Wert 0,856 Volt. Elektrode 1 zeigte vier Stunden später 0,855 Volt und lieferte diesen Wert weitere 22 Stunden lang konstant. Elektrode 2 lieferte dagegen von da ab inkonstante Zahlen, erst steigende, dann wieder fallende. Der Wert von No. 1 wurde daher als Endwert betrachtet. Die Inkonstanz der Werte von No. 2 wurde jedenfalls durch eine, — übrigens nicht ermittelte — vorübergehende Störung veranlasst, da die Elektrode in der darauf folgenden Messung, die gleich erörtert werden wird, wieder mit No. 1 gleiche Werte lieferte.

Der Ammoniak-Complex

wurde auf 2 verschiedene Arten gemessen:

A) Zu der Hydroxydlösung, wie sie beim Endzustand der vorigen Messung war, wurden nach und nach 50 ccm 1,05 n NH_4OH + n - KCl gegeben, ohne dass der Niederschlag sich völlig gelöst hätte. Das Potential nach Zusatz von

20 ccm NH_4OH war 0,896 }
weitere 10 ccm „ 0,905 } Volt
„ 20 „ „ 0,916 }

Da das Gefäss nicht mehr Flüssigkeit hätte fassen können, so wurde hier die Messung abgebrochen.

Aus der fortschreitenden beträchtlichen Aenderung des Potentials nach einer abnehmenden Ionenkonzentration

[1]) Diese Natronlauge war aus einem Kahlbaum'schen Präparat: „Natriumhydrat aus Natrium“ dargestellt worden.

des Cadmiums hin, ist ersichtlich, dass die Neigung, zwischen NH_3 und Cadmium Complexe zu bilden, eine ziemlich starke sein muss. Denn die Zurückdrängung der Cadmiumionen in der Hydroxydlösung in $^n/_{20}$ Na OH ist nicht etwa auf die isohydrische Beeinflussung durch den OH-Ionengehalt des zugesetzten NH_4 OH zurückzuführen. Derselbe ist im Verhältnis zu der OH-Ionenkonzentration in $^n/_{20}$ Na OH so geringfügig, dass, wie die Rechnung zeigt, die OH-Ionenkonzentration gegen die in der Ausgangslösung vorhandene trotz wachsenden Ammoniakzusatzes infolge der Verdünnung abnimmt. Solange aber noch festes Cd (OH_2) vorhanden ist, müssen sich die durch Complexbildung verschwundenen Ionen notwendigerweise durch neues Inlösunggehen der festen Substanz ergänzen, und das Potential dürfte keine Aenderung zeigen, wenn nicht die Reaktionsgeschwindigkeit der Complexbildung, als Ionenreaktion, eine erheblich grössere wäre, als die Auflösungsgeschwindigkeit des festen Körpers. Jedoch bedingt dieser Umstand, dass bei diesen Messungen, wo stets noch fester Bodenkörper vorhanden war, der sich eventuell noch hätte lösen können, die Potentiale auch nicht als für einen Gleichgewichtszustand gültige betrachtet werden dürfen. Die Konzentrationen in der zuletzt gemessenen Lösung für Cd und NH_3 waren 0,142 und 0,75 n.

B. Daher wurde durch Reagenzglasversuch geprüft, in welchen Verhältnissen man die beiden Lösungen Cd Cl_2 und NH_4 OH mischen müsse, um eine vollkommene Lösung zu erhalten. Bei Zusatz von 3 ccm Cd Cl_2 zu 20 ccm NH_4 OH enstand noch ein bleibender Niederschlag, der sich in weiteren 10 ccm NH_4 OH aber vollständig löste. Diese Komplexlösung, in welcher also das Cd 0,091 n, das NH_4 OH 0,90 n. war, wurde gemessen. Das Anfangspotential war 0,922 Volt. Bei beiden Elektroden aber sank es von Viertelstunde zu Viertelstunde gleichmässig und erreichte nach $1^1/_4$ Stunden den Wert 0,890 Volt. Da hier der Gang des Potentials im Sinne einer zunehmenden Ionenkonzentration verläuft und in der homogenen Lösung keine

Aussicht auf Konstantwerden desselben vorhanden war, so wurde die Messung abgebrochen. Das Anfangspotential darf immerhin als orientierende Grösse betrachtet werden.

Cadmiumcarbonat

wurde mit $K_2 CO_3$ ausgefällt. Beide Elektroden lieferten 15 Stunden lang Werte von 0,780 bis 0,784 Volt, mithin wurde der Mittelwert 0,782 Volt als der zu benutzende betrachtet.

Cadmiumcyanid

wurde zunächst mit der berechneten Menge KCN so ausgefällt, dass der Niederschlag in einer $^n/_{20}$ Cyankaliumlösung suspendiert war. Die Potentiale beider Elektroden waren 5 Stunden lang konstant 0,798 Volt. Nach Zusatz von weiteren 10 ccm n-KCN, die den Niederschlag aber nicht völlig auflösten, war der Wert beider 0,881 Volt und nach Zusatz von weiteren 10 ccm KCN, die eine vollständige Lösung des Niederschlages bewirkten, stiegen die Werte beider Elektroden von 0,970 und 1,000 Volt ausgehend, im Verlauf einer Stunde allmählich auf 1,034 Volt. Dieser Wert blieb 15 Stunden lang konstant. Nach dem allmählichen Ansteigen der Werte bis zu dem letzten konstant bleibenden, würde selbst in der anscheinend homogenen Lösung die Komplexbildung zwischen Cyan und Cyankadmium als eine relativ langsam verlaufende Reaktion zu betrachten sein, wenn sie unter den oben geschilderten Bedingungen stattfindet. Da aber bei anorganischen Reaktionen in homogenen Lösungen das Gleichgewicht sich ohne Ausnahme sofort herzustellen pflegt, so ist wohl eher anzunehmen, dass der geschilderte Vorgang auf eine nur sehr allmähliche Auflösung der letzten unsichtbaren Reste von $Cd(CN)_2$ zurückzuführen ist. Auch scheint es, als ob der schliesslich erreichte konstante Wert doch nicht der des eigentlichen Gleichgewichts für die in Frage kommenden Konzentrationen der beiden Stoffe sei. Denn als später für die weiter unten zu erörternde Sulfidmessung dieselbe Komplexlösung, sogar zweimal hintereinander, durch so-

fortiges Zusammengiessen der gleichen Mengen $Cd\,Cl_2$ und KCN hergestellt und dann gemessen wurde, lieferten die Elektroden das Potential 1,047 Volt (gegen 1,034 Volt).

In diesen zwei Lösungen befanden sich also dem Wert der elektromotorischen Kraft nach noch weniger Cadmium-Ionen, als in der durch allmähliche Auflösung des Niederschlages erhaltenen. Woher diese Differenz rührt, ist noch nicht klar ersichtlich. Jedenfalls kann es keine dem Cadmium speciell zuzuschreibende, sondern eher eine Ursache physikalischer Natur sein, da sich beim Zink ebenfalls in der Messung der Cyankomplexlösung eine analoge Erscheinung zeigte.

Cadmiumsulfid.

Die Messung des Cadmiumsulfids durch Ausfällen desselben aus $Cd\,Cl_2$ sowie aus $Cd\,SO_4$ Lösung mit NaHS lieferte Potentiale Werte zwischen 0,760 und 0,720 Volt. Weder waren die Werte der beiden Elektroden bei der jedesmaligen Messung noch die Anfangswerte beider Messungen im Vergleich mit einander identisch. Diese Zahlen sind zudem kleiner positiv als viele derjenigen Salzlösungen, aus denen Sulfid ausfällt. Es verhielt sich hier also ganz ähnlich, wie beim Blei, nur scheint wirklich beim Cd der Auflösungsvorgang eingetreten zu sein und das Potential verändert zu haben. Da es sich hauptsächlich darum handelte, die analytische Thatsache, dass bei Cadmium aus der Cyankomplexlösung durch Schwefelionen noch Cd S ausgefällt wird, durch das Verhältnis der Ionenkonzentrationen in beiden Lösungen zu bestätigen, so wurde der Versuch gemacht, das Sulfid aus der Cyankomplexlösung auszufällen, um die Aenderung des Potentials zu verfolgen. Ausserdem veranlasste noch folgende Ueberlegung zu diesem Verfahren. Da die Ueberspannung, die für jedes Metall zur Auflösung unter Wasserstoffentwicklung notwendig ist, ein einer Uebersättigung, Unterkühlung oder Ueberhitzung entsprechender Spannungszustand ist, so müsste sie durch ein plötzliches Hineinbringen der Elektrode in eine sehr kleine Eigen-

ionenkonzentration viel leichter aufgehoben werden, als wenn man diese letztere allmählich kleiner und kleiner macht, gerade so, wie es bei vorsichtigem Abkühlen des Wassers möglich ist, eine Unterkühlung herzustellen, bei plötzlichem jedoch nicht. Unter schrittweisem Herangehen an die geringste Konzentration würde sich vielleicht ein immerhin noch benutzbarer Anfangswert für das Sulfid erzielen lassen. Daher wurde die vollständig klare Cyankomplexlösung wie sie in der vorhergehenden Messung beschrieben ist, wieder hergestellt, gemessen und hieraus durch allmähliches Zufliessenlassen von Na HS das Sulfid gefällt. Durch ein Versehen war die zugesetzte Menge Na HS zu gering, so dass die gesammte Flüssigkeitsmenge nach Ausfällung des Sulfids nur 0,037 statt 0,05n im Ueberschuss war. Das Potential in der Cyankomplexlösung war:

1,0470 Volt. Nach Zusatz von Na HS lieferte

Mssg. I 1,104 „

„ II 1,082 „

Bei beiden, unabhängig von einander ausgeführten Messungen gingen durch Umschütteln die Potentialwerte vorübergehend etwas herunter, stellten sich aber auf den Anfangswert wieder ein. Da keine völlige Uebereinstimmung der Werte beider Messungen herrscht, so sind sie nur als orientierende Grössen zu betrachten. Sie liefern aber jedenfalls den unzweifelhaften Beweis, dass die Ionenkonzentration des Cadmiumsulfids noch erheblich unter der einer klaren Cyanenkomplexlösung, in den angegebenen Verhältnissen von Cyankalium und Cadmium hergestellt, liegt.

In den beiden folgenden Tabellen sind die Messungsresultate zusammengestellt. Die relativen Cadmiumionenkonzentrationen geben das Verhältnis der jeweiligen zu der im Chlorid von aequivalent-normaler Konzentration mit n-KNO_3 Zusatz vorhandenen an. Diese letztere ist = 0,5 gesetzt. Für die Messungen, die bei der Reproduktion eine sehr erhebliche Differenz der Potentiale zeigten, sowie für den NH_3-Complex, wo dasselbe keinen konstanten

Wert zu erreichen schien, sind diese Verhältniszahlen nicht berechnet worden.

Tabelle I. Lösliche Salze.

Salz	Zusätze	Volt	Relat. Ionen-Konz. bezogen auf die von $CdCl + KNO_3 = 0{,}5$ Mol	Rel. Potential $= -0.283 + \pi$ Volt
$CdCl_2$ aequ. normal		0,6820		+ 0,3990
$CdBr_2$ 0,88 aequ. norm.		0,6870		+ 0,4040
CdJ_2 aequ. normal		0,6780		+ 0,3950
$CdCl_2$ aequ. normal	n-KNO_3	0,6850	= 0,5 gesetzt, weil unbekannt	+ 0,4020
$CdBr_2$ 0,88 aequ. norm.	n-KNO_3	0,6890	$3{,}6.10^{-1}$	+ 0,4060
CdJ_2 aequ. normal	n-KNO_3	0,6812	$0.67.10^{0}$	+ 0,3982
$CdCl_2$ aequ. normal	n-HCl	0,7030	1.10^{-1}	+ 0,4220
$CdBr_2$ 0,88 aequ. norm.	n-KBr	0,7250	$2{,}1.10^{-2}$	+ 0,4420
CdJ_2 aequ. normal	n-KJ	0,7400	$0{,}7.10^{-2}$	+ 0,4570
$CdSO_4$ aequ. normal		0,670[2]	$1{,}6.10^{0}$	+ 0,3870

[1]) Das für aequivalent normal korrigierte Potential ist = 0,6854 Volt.

[2]) Mit einer Unsicherheit der übrigen Messungen bis zu + 4 Millivolt wegen vorübergehender Störung der Brückenspannung.

Tabelle II. Niederschläge.

Salz	Elektrolyt Formel	Elektrolyt Konzentration [1]	Volt	Rel. Ionenkonz. bezogen auf $CdCl_2 + KNO_3 = 0{,}5$	Rel.-Potential
Chromat	$^1/_2\ K_2CrO_4$	0,05	0,722 bis 0,716		+ 0,439 bis 0,433
Phosphat	$^1/_2\ Na_2HPO_4$	0,05	0,746	$4{,}2 \cdot 10^{-3}$	+ 0,463
Hydroxyd, Anfangszustand	NaOH	0,05	0,750	$3{,}1 \cdot 10^{-3}$	+ 0,467
Endzustand	— —	—	0,855	$8{,}5 \cdot 10^{-7}$	+ 0,572
Carbonat	$^1/_2\ K_2CO_3$	0,05	0,782	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$	+ 0,499
1) Cyanid-Niederschlag	KCN	0,05	0,798	$7 \cdot 10^{-5}$	+ 0,515
NH_3-Komplex. klare Lösung Cd = 0,191 aequ. norm.	NH_4OH	0,955	0,922		+ 0,639
2) Cyan-Komplexe klare Lösung aus No. 1 hergestellt, Cd = 0,33 aequ. normal	KCN	0,666	1,034	$7 \cdot 10^{-13}$	+ 0,751
3) Cyan-Komplexe klare Lösung direkt dargest. Konzentrationen wie oben	KCN	0,666	1,047	$2{,}6 \cdot 10^{-13}$	+ 0,764
Sulfid aus der Cyankompl.-Lösung gefällt	NaHS	0,037	1,104 bis 1,082		+ 0,821 bis 0,799

Die Reihenfolge der Cadmiumsalze geordnet nach abnehmender Cd-Ionenkonzentration ergiebt sich hiernach wie folgt:

Lösliche Salze

Jodid, Chlorid, Bromid } mit n-KNO_3

Chlorid, Bromid, Jodid } mit n-KCl, KBr u. KJ Zusatz

Niederschläge

Chromat
Phosphat
Hydroxyd (Anfangswert)
Carbonat
Cyanid
Hydroxyd (Endzustand)
NH_3-Complexlösung
Cyankomplexlösung
Sulfid

Messungen der Zinkreihe.

Als Controllversuch wurde eine aequivalent-normale Lösung von Zinksulfat mit Zusatz von n-KCl gemessen, in der das Potential von Zink sowohl wie Zinkamalgam von Neumann bereits festgestellt worden ist. Beim Zink ist, wie die unten stehenden Zahlen zeigen, der Unterschied des Potentials zwischen Amalgam und reinem Metall so geringfügig, dass er jedenfalls in den Millivolt noch nicht bemerkbar wird. Das von mir mit Amalgam-Elektroden gemessene Potential stimmt mit seinen Messungen völlig überein, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Neumann		
Zn Elektr.	Amalg. Zn	Amalgam
1,084	1,084	1,084

Mein Wert
1,084[1])

Somit kann auch der Einfluss des KCl-Zusatzes kein wesentlicher sein, auch scheint die Flüssigkeitskette $^{n\text{-}KCl}/_{n\text{-}ZnSO_4}$, die in der Neumann'schen Messung vorhanden war, nur ein unbedeutendes Potential zu haben, wie die Uebereinstimmung mit der von mir gefundenen Zahl zeigt. Ferner wurden zum Vergleich mit den Cadmiumsalzen die Haloidsalze des Zinks der Messung unterzogen. Die von Kahlbaum bezogenen 3 Präparate bildeten sämmtlich beim Auflösen dicke, weisse Niederschläge, die sich in Na OH lösten. Die Probe auf Aluminium ergab ein negatives Resultat. Nun lag die Vermutung nahe, dass die Präparate etwas basisch seien, ferner die, dass eine hydrolytische Spaltung stattfindet; letzterem widersprach die vollkommen neutrale Reaktion der Lösung. Die Lösungen mussten daher abfiltriert werden und wurden dann mit $AgNO_3$ und K_2CrO_4 auf die Halogentiter hin untersucht. Sie enthielten ausserdem noch n-KNO_3 als indifferenten Elektrolyten. Die betreffenden Resultate sind die folgenden:

Salz	Konzentr. aequ. norm.	Potential in Volt	Pot. corrig. f. aequ.-n. Gehalt in Volt
$ZnCl_2 + KNO_3$	1,295	1,0592	1,0625[2])
$ZnBr_2 + KNO_3$	0,965	1,0566	1,0562
$ZnJ_2 + KNO_3$	1,005	1,0514	1,0524

Also zeigen nach diesen Messungen die Haloidsalze des Zinks in Bezug auf die Zn-Ionenkonzentrationen im absteigenden Sinne die Reihenfolge

Jodid
Bromid
Chlorid

War auch diese Reihenfolge an und für sich auffällig, so konnte doch nach Analogie des Cadmiums vermutet werden, dass vielleicht unter Zusatz von n-Kaliumsalz des

[1]) Dieser Wert ist das Mittel aus 16 Messungen, die unter einander in maximo um 0,001 Volt differierten.

[2]) Neumann findet hierfür 1,0630 Volt.

betreffenden Anions die gewöhnliche Reihenfolge sich ergeben werde. Daher wurden die Potentiale in den Lösungen dieser 3 Salze mit den erwähnten Zusätzen nochmals gemessen. Die Resultate zeigt folgende Tabelle:

Salz	Konzentr.[1]) aequ. norm.	Zusatz	Potential in Volt
$ZnCl_2$	0,960	n-KCl	1,0730
$ZnBr_2$	0,965	n-KBr	1,0670
ZnJ_2	1,005	n-KJ	1,0530[2])

Zieht man zum Vergleich die Potentiale der aequivalentnormalen Lösungen ohne Zusatz heran, von deren Konzentration die der eben besprochenen sich ja nicht so erheblich unterscheiden, so sind die Differenzen

$ZnCl_2 + KCl$ geg. $ZnCl_2$ + 0,0105
$ZnBr_2 + KBr$ „ $ZnBr_2$ 0,0058 } Volt
$ZnJ_2 + KJ$ „ ZnJ_2 0,0016

Die Verhältnisse der Zinkionenkonzentrationen in den Lösungen mit und ohne Zusatz wären nach diesen Potentialdifferenzen

$$ZnCl_2 : ZnCl_2 + KCl = 2{,}3.$$
$$ZnBr_2 : ZnBr_2 + KBr_2 = 1{,}6$$
$$ZnI_2 : ZnI_2 + KI = 1{,}1.$$

Diese Reihenfolge der Beeinflussung, die gerade die umgekehrte ist, wie beim Cadmium und auch den bei den analogen Messungen der früher behandelten Metalle gemachten Erfahrungen entgegengesetzt ist, ist an und für sich schon befremdlich. Aber völlig unerklärlich ist vorläufig die Erscheinung, dass in Zinkjodid durch den Zusatz von n-KI die Zinkionenkonzentrationen in einer so unerheblichen Weise zurückgedrängt wird, dass man nicht einmal von einer Beeinflussung durch gleichionigen Zusatz sprechen

[1]) Die Chloridlösung ist absichtlich etwas anders dargestellt und auf Chlorgehalt titriert worden. Bromid und Jodid sind in genau denselben Quantitäten abgewogen und in denselben Gefässen aufgelöst worden, wie für die Messungen ohne Zusatz.

[2]) Mittel aus Anfang- und Endwert. Letzterer war nach zwölfstündigem Stehen um 0,0015 Volt kleiner als ersterer.

kann, geschweige denn von einer Komplexbildung. Denn nach dieser Aenderung der Ionenkonzentration müsste Zinkjodid nahezu isohydrisch sein mit Jodkalium, was doch nicht wohl anzunehmen ist. Somit scheinen bei den Zinkhalogenverbindungen mit Zusatz von KNO_3, sowie bei ihrer Beeinflussung durch gleichionige Zusätze noch besondere Umstände zu herrschen, die diese eigentümlich von den andern analogen Messungen abweichenden Resultate hervorrufen. Es bedürfte einer speziellen Untersuchung, um diese interessante Frage zu lösen. Die Messungen des Chlorids und Bromids verliefen ohne bemerkbare Unregelmässigkeit. Beim Jodid zeigte sich sowohl in der reinen, wie in der mit KI versetzten, anfangs farblosen Lösung nach einiger Zeit Gelbfärbung, was auf eine Zersetzung unter Jodausscheidung schliessen lässt. Die Elektroden überzogen sich in beiden Lösungen nach kurzem Stehen mit einer grauen Schicht, ihre Oberfläche sah unregelmässig narbig, wie von der Lösung angegriffen aus. Doch änderte sich das Potential in 12 Stunden in der ersteren Lösung garnicht, in der mit Jodkaliumzusatz nur um $1^1/_2$ Millivolt.

Die Messungen der Niederschläge des Zinks wurden in derselben Weise ausgeführt wie beim Cadmium. Als Ausgangslösung diente die bereits gemessene Zinksulfatlösung mit n-KCl-Gehalt; hieraus wurden mit den schon beim Cadmium benutzten Lösungen der Fällungsmittel die Niederschläge ausgefällt. Hierdurch entsteht allerdings ausserdem noch n-K_2SO_4 oder Na_2SO_4. Sollten diese Beimengungen irgend einen Einfluss auf das Resultat der Messung haben, so ist dies jedenfalls ein konstanter, von dem man mit einigem Recht annehmen darf, dass er die Reihenfolge nicht beeinflusst.

Zinkchromat

in $^n/_{20}$ K_2CrO_4.

Die Erscheinungen bei dieser Messung waren ähnliche wie beim Cadmium. Die überstehende Flüssigkeit wurde

bald rotgelb, es handelte sich also auch hier anscheinend um ein basisches Chromat. Das Anfangspotential war: 1,050 bis 1,054 Volt, es ist also kleiner positiv, als das der Lösung, aus der der Niederschlag ausgefällt wurde. Mithin müssen auch hier wieder besondere Umstände vorhanden sein, die die genaue Feststellung des wirklichen Potentials verhindern.

Zinkphosphat.

Die Messung des Zinkphosphats ergab unter vollkommener Konstanz und Uebereinstimmung 1,106 Volt.

Zinkhydroxyd
in $^n/_{20}$ Na OH.

Bei der ersten Messung waren die Anfangswerte der beiden Elektroden verschieden, nämlich 1,117 und 1,1150 Volt. Auch zeigten sich im Verlaufe der Messung so unregelmässige Sprünge und Schwankungen der Werte, dass sie abgebrochen und wiederholt werden musste.

Messung II lieferte die übereinstimmenden Anfangswerte 1,1170 Volt. Dieser Wert blieb aber ebenfalls nicht konstant. Die Zahlen stiegen bei beiden Elektroden bis gegen 1,160 Volt, sanken dann wieder und erreichten in weiteren drei Stunden keinen konstanten Wert. Hiermit wurde auch Messung II. abgebrochen. Die drei übereinstimmenden Anfangswerte, von denen der vierte nicht erheblich abweicht, berechtigen einigermassen zu der Annahme, dass sie für die Ionenkonzentration des Hydroxyds unmittelbar nach seiner Fällung massgebend sind; für den Anfangszustand desselben ist hiernach die Ionenkonzentration berechnet worden, während der Wert 1,160 Volt nicht als Endwert, sondern nur als ein zufälliger betrachtet werden darf.

Zinkcarbonat

fällt bekanntlich nicht als einheitlicher Niederschlag, sondern als Gemisch von $Zn(OH)_2$ und $ZnCO_3$, was also im Ueber-

schuss des Fällungsmittels und an der Luft eine Umwandlung vorhersehen lässt. Dementsprechend verlief die Potentialmessung. Die Anfangswerte beider Elektroden, 1,1260 Volt, wurden langsam, aber stetig und bei beiden Elektroden in guter Uebereinstimmung grösser positiv. Am 5. Tage zeigten beide 1,246 Volt und am 6. Tage 1,250 Volt, welcher Wert weitere 24 Stunden lang konstant blieb. Er darf somit wohl als der des Endzustandes betrachtet werden. Allerdings könnte hier in Anbetracht der langen Zeitdauer der Messung durch Verdunstung und damit verbundener Konzentrationserhöhung der überschüssigen Anionen ein Einfluss auf das Resultat ausgeübt worden sein, doch ist anzunehmen, dass er in den Hintergrund tritt gegen die durch die Umwandlung der Substanz selbst hervorgerufene Aenderung. Diese Umwandlung liess sich übrigens auch äusserlich verfolgen. Der am ersten Tage gallertartig fast den ganzen Raum des Gefässes erfüllende Niederschlag lag am letzten Tage als pulverartige Masse am Boden und darüber befand sich eine klare Flüssigkeitsschicht.

Zinkcyanid
in $^n/_{20}$ KCN.

Beide Elektroden lieferten 7 Stunden lang konstant das Potential 1,2920 Volt. Auf Zusatz von weiteren überschüssigen 10 ccm n-KCN, die aber nicht allen Niederschlag lösten, stieg der Wert auf 1,3150 Volt. Weitere 10 ccm KCN bewirkten eine völlige Auflösung des Zinkcyanids. Das Anfangspotential in dieser Lösung war: 1,4530 Volt. Im Laufe einer Stunde stieg dieser Wert noch bis auf 1,4700 Volt, eine analoge Erscheinung, wie die beim Cadmium im gleichen Falle beobachtete, doch blieb dieses Potential nicht konstant, sondern sank dann wieder. Trotz gründlichen Rührens stellte sich keine Konstanz ein. Dieselbe Cyankomplexlösung wurde später nochmals durch direktes Zusammengiessen derselben Menge von Zinksulfat und Cyankalium dargestellt und ergab bei der Messung 1,4900 Volt. Hier zeigt sich also noch in etwas ver-

stärkterem Maasse die schon beim Cadmium beobachtete Differenz der Potentiale bei allmählicher und direkter Herstellung der klaren Cyankomplexlösung.

Eine Zinkat-Lösung

wurde durch Auflösung von $Zn(OH)_2$ in Na OH darzustellen versucht. Da das complexe Anion ZnO_2'' sich nach der Formel

$$Zn(OH)_2 + 2\,OH' \rightleftarrows [Zn(OH)_2 . (OH)_2]'' \rightleftarrows ZnO_2'' + 2\,H_2O$$

bildet, so können wir eine Zinkatlösung als eine OH-Complexlösung bezeichnen. Ein Versuch ausserhalb des Thermostaten zeigte, dass bei Zusatz von 6 ccm $ZnSO_4$ zu 20 ccm 1,03 n-Na OH grade eben noch eine Spur von Niederschlag vorhanden war. Beim Einsetzen in den Thermostaten nahm der Niederschlag aber zusehends zu, und bald war wieder eine dicke weisse Schicht desselben vorhanden. Der gebildete Komplex dissociierte sich also bei steigender Temperatur, was mit der Thatsache, dass Zinkatlösungen beim Kochen wieder $Zn(OH)_2$ ausscheiden,[1]) im Einklang steht. Die Dissociation des Zinkatkomplexions ZnO_2'' nach der Gleichung

$$ZnO_2'' + 2\,H^{\cdot} \rightleftarrows Zn(OH)_2$$

ist ja auch nichts anderes als eine Hydrolyse, die bekanntlich mit steigender Temperatur zunimmt.

Die folgende Tabelle soll die Aenderung des Potentials mit wachsendem Na OH-Zusatz veranschaulichen. Neben den gefundenen Potentialdifferenzen sind diejenigen verzeichnet, die nach der Formel:

$$\pi = \frac{RT}{2} \cdot \ln \left(\frac{OH'}{OH} \right)^2$$

berechnet sind, unter der Annahme, die Zinkionenkonzentration ändere sich, solange noch Niederschlag vorhanden, im umgekehrten Verhältnis des Quadrats der OH-Ionenkonzentration. Für letztere ist unter Annahme vollständiger Dissociation die jeweilige Konzentration von Na OH eingesetzt. Das

[1]) Vergl. z. B. Miller u. Kiliani, Lehrb. d. analyt. Chem., S. 104.

Potential der oben beschriebenen Anfangslösung war 1,4796 Volt. Die Zusätze von Na OH sind in möglichst gleichen Zeitintervallen gemacht, jedesmal nachher wurde gut gerührt. Erst nach dem letzten Zusatz schien sich der Niederschlag völlig gelöst zu haben, der Potentialwert dieser Lösung blieb 15 Stunden lang konstant.

Tabelle.

Ausgangslösung 6 ccm $ZnSO_4$ aeq. n. + 20 ccm NaOH 1,03 n.
NaOH im Ueberschuss 0,548 n. $\pi = 1{,}4796$ Volt.

No.	ccm NaOH zugesetzt	Konzentr.[1])	π	D		D gef. −D berechn.
				gef.	berechn.	
2	2	0,575	1,4850	0,0054	0,0013	0,0041
3	2	0,605	1,4880	0,0030	0,0013	0,0017
4	5	0,665	1,4950	0,0070	0,0024	0,0046
5	10	0,750	1,5030	0,0080	0,0033	0,0047
6	20	0,836	1,5080	0,0050	0,0026	0,0024
7	20	0,870	1,5080	0,0000	0,00098	− 0,00098
8	20	0,908	1,5110	0,0030	0,00098	0,00202
9	20	0,933	1,5140	0,0030	0,0008	0,0022
10	10	0.940	1,5150	0,0010	0,0002	0,0008

Es zeigt sich also mit Ausnahme von No. 7, wo wohl ein Versuchsfehler vorliegt, dass die gefundenen Potentialdifferenzen die berechneten übertreffen. Und zwar bei Zusatz von weniger OH-Ionen mehr als bei Zusatz von mehr OH-Ionen, wie No. 5 und 6 zeigen. Mithin werden die Zn-Ionen stärker zurückgedrängt, als dem Quadrat der OH-Ionenverhältnisse entspricht. Irgend ein konstanter Faktor, der für die Komplexbildung entfallen würde, lässt sich aber nicht aus dieser Messungsreihe entnehmen. Es bedürfte hierzu wohl auch bei weitem exakterer Versuche als dieses einen, mehr qualitativen Nachweises. Jedenfalls zeigt der Endwert, dass selbst in einer Zinkatlösung von den oben angegebenen Konzentrationen die Zn-Ionenkonzentration noch grösser ist, als im Sulfid.

[1]) „Konzentration" bedeutet hier den Gehalt an überschüssiger NaOH.

Zinksulfid

aus $ZnSO_4$ mit NaHS gefällt, lieferte Potentialwerte zwischen 1,120 und 1,140 Volt, also müssten hiernach im Sulfid bedeutend mehr Zn-Ionen vorhanden sein, als in den vorhergehenden Lösungen. Da dies nicht wahrscheinlich war, so wurde, wie beim Cadmium, die klare Cyankomplexlösung in denselben Verhältnissen von Cyan und Zink hergestellt, wie bei der Cyanidmessung. Das Potential war bei beiden Elektroden 1,4900 Volt. Nach Zusatz der berechneten Menge NaHS zeigte sich zwar noch kein Niederschlag, das Potential aber war erheblich grösser positiv, nämlich 1,5500 Volt. Erst nach allmählichem Zusatz von weiteren 25 ccm 0,975 NaHS und zwar erst nach Zusatz der letzten 10 ccm bildete sich allmählich weisser Niederschlag. Das Potential blieb nach jedem Zusatz unverändert, auch nach dem letzten noch eine halbe Stunde lang. Dann stieg es langsam an, war am nächsten Tage 1,5800 Volt
am dritten Tage 1,5860 Volt
und blieb so 7 Stunden lang konstant. Hiermit wurde die Messung als beendet und der Endwert als für die Ionenkonzentration massgebend betrachtet unter Berücksichtigung der sehr viel grösseren Konzentration des überschüssigen Fällungsmittels. Für den Vergleich mit den übrigen Potentialen dient der Anfangswert als zwar nicht exakte Grösse, doch aber als sicheres Zeichen, dass im Sulfid die kleinste der hier zu verzeichnenden Zn-Ionenkonzentrationen herrscht.

Die folgende Zusammenstellung der Zinksalzmessungen enthält in der Columne: „Ionenkonzentrationen“ die Werte, die sich nach der Formel

$$\pi\text{-}\pi' = \frac{R\,T}{n}\,(\ln c' - \ln c)$$

berechnen. π und c sind Potential und Ionenkonzentration in einer aequivalent-normalen Zinksulfatlösung. Für die letztere ist nach Gefrierpunktserniedrigungen von Arrhenius[1])

[1]) Zeitschr. phys. Chem. II, 497, 1888.

der Dissociationsgrad $\alpha = 0{,}20$ interpoliert worden. Selbstverständlich dient diese Annahme nur zur allgemeinen Orientierung. Für die aus irgend einem der oben angeführten Gründe zweifelhaften Messungen sind Ionenkonzentrationen nicht berechnet worden.

Die in der Tabelle für $ZnCl_2$ $ZnBr_2$ und ZnJ_2 aus dem Potential und den zugrunde gelegten Sulfatwerten berechneten Zn-Ionenkonzentrationen zeigen höhere Werte, als dem Gehalt der Lösungen nach überhaupt möglich ist. Diese Erscheinung scheint ein weiterer Hinweis darauf zu sein, dass hier abnorme Verhältnisse vorliegen. Es könnte sich eventuell um analoge Erscheinungen handeln, wie die von Ende (loc. cit) bei den Bleihaloidsalzen unter Nitratzusatz beobachten.

Tabelle siehe Seite 64.

Die Reihenfolge der Ionenkonzentrationen in den Zinksalzen im absteigenden Sinne ist also die folgende:

Lösliche Salze.

Jodid
Bromid } mit Zusatz von n-KNO_3
Chlorid

Jodid
Bromid } mit Zusatz von n-KI, KCl, KBr
Chlorid

Niederschläge.

Chromat
Phosphat
Hydroxyd
Carbonat
Cyanid
Cyankomplex, klare Lösung
Zinkatlösung
Sulfid.

Tabelle der Zinksalzmessungen

Lösliche Salze.

Salz	Elektrolyt Formel	Elektrolyt Konzentration	Volt	Zn-Ionenkonz. ber. auf $ZnSO_4$ = 0,1 Mol	Pot. gegen H = O = . — 0,283 + π Volt
$ZnSO_4$ aequ. normal	KNO_3	1 - n	+ 1,084	0,1	+0,801
$ZnCl_2$ aequ. normal	KNO_3	1 - n	+ 1,0652	0,53	+0,7822
$ZnBr_2$ aequ. normal	KNO_3	1 - n	+ 1,0562	0,88	+0,7732
ZnJ_2 1,005 aequ. n.	KNO_3	1 - n	+ 1,0514	1,27	+0,7684
$ZnCl_2$ 0,960 aequ. n.	KCl	1 - n	+ 1,073	0,24	+0,790
$ZnBr_2$	KBr	1 - n	+ 1,062	0,56	+0,779
ZnJ_2 1,005 aequ. n.	KJ	1 - n	+ 1,053	1,12	+0,770
		Niederschläge.			
Chromat	$^1/_2 K_2CrO_4$	0,05	+ 1,050 + 1,054		+ 0,767 bis 0,771
Phosphat	$^1/_2$ $NaHPO_4$	0,05	+ 1,106	$1{,}8\ 10^{-2}$	+ 0,823
Hydroxyd	NaOH	0,05	+ 1,1160	$0{,}8\ 10^{-2}$	+ 0,833
Carbonat	$^1/_2 K_2CO_3$	0,05	+ 1,250	$2{,}3\ 10^{-7}$	+ 0,967
Cyanid	KCN	0,05	+ 1,2920	$8{,}9\ 10^{-9}$	+ 1,009
Cyankomplex klare Lösung $ZnSO_4 = 0{,}33$	KCN	0,66	+ 1,4700 + 1,4900		+ 1,187 + 1,207
Zinkatlösung	NaOH	0,940	+ 1,5150	$2{,}4\ 10^{-16}$	+ 1,232
Sulfid	Na HS	0,05	+ 1,5500		+ 1,267
Sulfid	Na HS	0,39	+ 1,5860	$9{,}6\ 10^{-19}$	+ 1,303

Zusammenfassung.

1. Auf die beabsichtigte Berechnung der Löslichkeitsprodukte auf Grund der ermittelten Metallionenkonzentrationen musste vorläufig hier noch verzichtet werden. Erstens ist es nicht bei allen Metallen möglich gewesen, absolute Ionenkonzentrationen festzustellen; man hätte dann aber wenigstens relative Löslichkeitsprodukte berechnen können. Zweitens aber lässt sich trotz Anwendung bekannter Konzentration des überschüssigen Fällungsmittels die darin enthaltene Anionenkonzentration in den meisten Fällen nicht bestimmen, da die dazu nötigen Daten bisher noch vollständig fehlen. Für die Chromate war die Berechnung an und für sich nicht möglich wegen der Unsicherheit des beobachteten Potentials. Für die Oxyde[1]), wo die in Betracht kommenden Anionen die O''-Ionen, die Lösungsmittel aber OH'-Ionenbildner sind, fehlt die Kenntnis des Gleichgewichts:

$$O''.H^{\cdot} = K.OH'$$

Ein analoges Hindernis bietet bei der Berechnung des Löslichkeitsprodukts der Sulfide die Unkenntnis des Gleichgewichts:

$$S.''H^{\cdot} = K.HS'$$

Bei den Phosphaten befindet man sich fast durchweg in Unsicherheit über die Zusammensetzung der betreffenden Niederschläge; es ist mithin zweifelhaft, welche Potenzen der betreffenden Ionenkonzentrationen in Betracht kommen, abgesehen davon, dass die eventuell dazu gebrauchte Konzentration der PO_4'''-Ionen in Na_2HPO_4 sich nicht bestimmen lässt. Bei den Chloriden, Bromiden, Jodiden,

[1]) Die Kationenkonzentration der Oxyde und Sulfide ist daher der der übrigen Niederschläge nicht ohne weiteres vergleichbar, denn die Konzentration der O''- und S'-Ionen in den OH'- und SH'-bildenden Lösungsmitteln ist eine weit geringere als die der übrigen Anionen in den betr. Fällungsmitteln. Die wirklich vergleichbare Metallionenkonzentration müsste also bei Oxyden und Sulfiden geringer sein, als die beobachtete.

Rhodaniden[1]) und Cyaniden findet bei der Auflösung im Ueberschuss des Fällungsmittels eine Komplexbildung statt, wodurch die Anionenkonzentration derselben erheblich verändert wird. Da die Konstanten dieser Komplexbildung noch fehlen, so dürfte eine Berechnung dieser Löslichkeitsprodukte vorläufig unmöglich sein. Bei den Carbonaten des Quecksilbers und Kupfers sind die Niederschläge setbst ihrer chemischen Zusammensetzung nach nicht sicher genug definiert. Beim Blei- und Zinkkarbonat gehen so bedeutende Aenderungen des Potentials vor, dass man sich in einiger Unsicherheit darüber befindet, ob der schliessliche Endwert für die eigentliche Löslichkeit massgebend ist. Beim Cadmiumcarbonat fehlt die absolute Kationenkonzentration. Bei den Hydroxyden sind die Messungen an sich für $Cu(OH)_2$ und $Pb(OH)_2$ unbefriedigend verlaufen. Ein Versuch, das Löslichkeitsprodukt des Cadmium- und Zinkhydroxyds mit den unter den betreffenden Annahmen gewonnenen Kationenkonzentrationen für den Anfangszustand beider zu berechnen, lieferte Werte, die mit den von Bodlaender[2]) angegebenen Löslichkeiten nicht übereinstimmen[3]). Es scheint also, als ob diese Anfangswerte für die Löslichkeit nicht massgebend sind, abgesehen von der Willkür der gemachten Annahmen bezüglich Kationen- und Anionenkonzentration[4]). Somit wurde auch von einer Berechnung unter Benutzung der Endwerte, — der für $Zn(OH)_2$ auch nur ungefähr zu schätzen war — abgesehen.

2. Die für die Kationenkonzentrationen aus dem Potential berechneten wirklichen und relativen Werte stehen

[1]) Bei den Rhodaniden ist zwar eine Angabe über diese Komplexbildung nicht vorhanden, doch ist nach der sonstigen Aehnlichkeit zwischen den Halogenverbindungen und den Rhodaniden eine solche ziemlich sicher zu vermuten.

[2]) $Cd(OH)_2 = 3{,}5 . 10^{-5}$
$Zn(OH)_2 = 2{,}5 . 10^{-5}$

[3]) Die hier als dritte Wurzel aus K berechneten Löslichkeiten fielen erheblich grösser aus.

[4]) Bezüglich der letzteren wurde quantitative Dissociation der NaOH angenommen und die OH'-Ionenkonzentration = 0,05 gesetzt.

mit den bisher bekannten analytischen Thatsachen durchweg im Einklang. Ob die Verhältnisse derselben zu einander den in der Einleitung für die verschiedenen Fälle der Umwandlungsmöglichkeit abgeleiteten Formeln exakt entsprechen, lässt sich vorläufig ohne Kenntnis der Löslichkeitsprodukte nicht näher feststellen.

3. Bezüglich des Zusammenhanges zwischen Löslichkeit und Elektroaffinität ergeben sich diejenigen Reihenfolgen der Kationenkonzentrationen (im abnehmenden Sinne geordnet) für die einzelnen Metallreihen, die die Tabelle[1]) auf der folgenden Seite veranschaulicht.

Es ergeben sich hiernach für alle 4 Metalle, wo Messungen darüber vorliegen die unverkennbaren speziellen Reihenfolgen:

Chromat[2])
Phosphat
Carbonat
Cyanid
Sulfid[2])

und ferner für die 3 Metalle, mit denen die betreffenden Anionen Niederschläge bilden, die Reihenfolgen:

Chlorid
Bromid
Jodid

Von den Metallen, die damit lösliche Salze bilden, zeigt Cd in den direkt mit den obigen vergleichbaren Lösungen noch dieselbe Reihenfolge, in den Lösungen ohne gleichanionischen Zusatz aber nicht mehr und Zn in beiden Fällen die umgekehrte. Bei den letzteren Lösungen legen allerdings andere Anzeichen die Vermutung abnormer Verhältnisse nahe.

[1]) In derselben sind nur diejenigen Niederschläge innerhalb jeder einzelnen Metallreihe aufgeführt, die zum Vergleich mit denen der übrigen herangezogen werden können.

[2]) Wenn auch die betreffenden Potentiale nicht mit Sicherheit die Berechnung der Ionenkonzentrationen gestatten, so zeigen sie die Grössenordnung derselben unverkennbar an.

$Hg^{\cdot}$	$Cu^{\cdot\cdot}$	$Cu^{\cdot}$	$Pb^{\cdot\cdot}$	$Cd^{\cdot\cdot}$	$Zn^{\cdot\cdot}$
Chromat	Carbonat	Chlorid	Chlorid	Chlorid [1])	Jodid
Phosphat	Hydroxyd	Bromid	Bromid, Rhodanid	Bromid	Bromid
Carbonat	Oxyd	Jodid	Chromat	Jodid	Chlorid
Chlorid	Cyanid	Rhodanid	Jodid	Chromat	Chromat (?)
Rhodanid	Sulfid		Phosphat	Phosphat	Phosphat
Bromid			Carbonat	Hydroxyd (Anf.W.)	Hydroxyd (Anf.W.)
Oxyd			Cyanid	Carbonat	Carbonat
Jodid			Hydroxyd (?)	Cyanid	Cyanid
Cyanid [2])			Sulfid	Hydroxyd (End-W.)	Sulfid
Sulfid				Sulfid	

[1]) Diese Reihenfolge der Haloidsalze bei Cd und Zn ist diejenige, welche sich unter Zusatz der 3 Kaliumsalze der betr. Anionen ergab. Die Resultate in den Lösungen dieser Elektrolyte ohne die erwähnten Zusätze würde mit denen der analogen Messungen bei den übrigen Metallen nicht direkt vergleichbar sein, da hierbei stets ein Ueberschuss dieser Fällungsmittel vorhanden war.

[2]) Hierunter sind überall diejenigen Lösungen gemeint, die den Niederschlag in $n/_{20}$-KCN suspendiert erhielten.

Die Stellung des Hydroxyds ist nicht genau bestimmbar, weil zwei Messungen — $Pb(OH)_2$ und $Cu(OH)_2$ — an und für sich unsicher sind, bei den zwei anderen — $Cd(OH)_2$ und $Zn(OH)_2$ — eine bedeutende Aenderung des Niederschlages einzutreten scheint und für $Zn(OH)_2$ der Endwert nicht genau bestimmt werden konnte. Jedenfalls aber ist ersichtlich, dass das Hydroxyd in der Reihenfolge nach gleichen Anionen nicht vor das Phosphat und nicht hinter das Sulfid einzuschalten ist.

Die Stellung des Oxyds ist in der $\dot{H}g$- wie in der $\ddot{C}u$-Reihe dieselbe, nämlich zwischen Carbonat und Cyanid.[1])

Es folgt nun die tabellarische Zusammenstellung der Kationenkonzentrationen für einige dieser Lösungen mit dem gleichen Anion, geordnet nach zunehmender Elektroaffinität der betreffenden Kationen.

Siehe Tabelle Seite 86.

Wir ersehen aus dieser Zusammenstellung, dass im allgemeinen[2]) bei gleichbleibendem Anion ein Ansteigen der Ionenkonzentration mit zunehmender Elektroaffinität des Kations erfolgt.

Die Uebereinstimmung der Reihenfolge der Kationenkonzentrationen innerhalb der einzelnen Metallreihen nach gleichen Anionen, die aus Tabelle I hervorgeht, sowie diejenige der Kationenkonzentrationen bei gleichbleibendem Anion und verschiedenen Kationen, wie sie sich aus Tabelle II entnehmen lässt, zeigt, dass den Löslichkeiten ein — wenn auch nicht streng — additives Schema zugrunde liegt, derart, dass die Löslichkeit im wesentlichen das Resultat der Elektroaffinitäten der beiden mit einander

[1]) Ueber das Rhodanid soll hier vorläufig ein Urteil nicht abgegeben werden, ehe nicht weitere derartige Untersuchungen über andere Rhodanide ausgeführt worden sind.

[2]) Bezüglich der Ausnahmen lässt sich zu der Reihe der Carbonate bemerken, dass die Veränderungen, die fast bei allen diesen Niederschlägen im Laufe der Messung eintreten, vielleicht einen Einfluss in diesem die Reihenfolge nach Kationen störenden Sinne ausgeübt haben könnten.

	$Hg^{\cdot}$	$Cu^{\cdot\cdot}$	$Cu^{\cdot}$ [1]	$Pb^{\cdot\cdot}$	$Cd^{\cdot\cdot}$	$Zn^{\cdot\cdot}$
Carbonat	$1{,}9.10^{-13}$	$4{,}2.10^{-6}$		Anfang 10^{-6} Ende $1{,}2.10^{-9}$	$2{,}5.10^{-4}$	$2{,}3.10^{-7}$
Phosphat	6.10^{-12}			Anfang $1{,}6.10^{-5}$ Ende $1{,}6.10^{-7}$	$4{,}2.10^{-3}$	$1{,}8.10^{-2}$
Cyanid	$2{,}7.10^{-35}$	7.10^{-21}		Anfang 2.10^{-6} Ende $1{,}8.10^{-10}$	7.10^{-5}	$8{,}9.10^{-9}$
Chlorid	$5{,}5.10^{-14}$		$4{,}8.10^{-4}$	6.10^{-3}	1.10^{-1}	$2{,}4.10^{-1}$
Bromid	$6{,}3.10^{-18}$		$4{,}5.10^{-5}$	$2{,}2.10^{-3}$	2.10^{-2}	$5{,}6.10^{-1}$
Jodid	$2{,}9.10^{-24}$		$9{,}6.10^{-9}$	$3{,}5.10^{-5}$	7.10^{-3}	1,12

[1]) Dieser Wert für die Konzentration der $Cu^{\cdot}$-Ionen im Cu Cl ist der von Bodlaender für eine gesättigte wässrige Lösung angegebene. Da die gemessene Lösung salzsauer war, so würde der eigentliche Wert noch etwas kleiner sein. Dementsprechend würden sich auch die Werte von Cu Br u. Cu J, die auf Cu Cl bezogen sind, noch etwas verringern.

verbundenen Ionen ist. Die unzweifelhaft vorhandenen und erkennbaren individuellen Eigenschaften der undissociierten Verbindung, welche bewirken, dass das additive Schema nicht streng zutrifft, erweisen sich hiermit als nicht stark genug, um den Einfluss der beiden massgebenden Elektroaffinitäten zu überwiegen. Die in der Einleitung gemachte Annahme, dass die Ueberkompensation der Elektroaffinität durch Atomaffinität und Löslichkeit des undissociierten Anteils zu den Ausnahmen gehört, hat sich also an dem vorliegenden Versuchsmaterial fast durchweg bestätigt.

Die Reihenfolge der Elektroaffinitäten für diejenigen der hier in Betracht kommenden Anionen, wo diese Grössen noch unbekannt sind, ergiebt sich nach dem vorliegenden Versuchsmaterial im abnehmenden Sinne geordnet als die folgende:

CrO_4''
$PO_4'''(HPO_4)''$[1])
CO_3''
CN'
S''

[1]) Allerdings ist hier zu berücksichtigen, dass über die Formel der Phosphate grosse Unsicherheit herrscht, sodass event. nicht alle Phosphate im gleichen Ueberschuss des Fällungsmittels suspendiert waren, wie die übrigen Niederschläge. Die Stellung des PO_4'''- resp. HPO_4''-Ions könnte möglicherweise dadurch verschoben werden.

Lebensbeschreibung.

Ich, Helene Clara Immerwahr, evang. Confession, Tochter des Rittergutsbesitzers, jetzigen Direktors der Trachenberger Zuckersiederei, Dr. phil. Philipp Immerwahr, bin geboren am 21. Juni 1870 zu Dom. Polkendorf, Kr. Neumarkt i./Schl. Den ersten Unterricht erhielt ich von dem Lehrer des Nachbardorfes, Herrn Robert Hoppe. Von 1877 bis 1885 besuchte ich die höhere Töchterschule von Frl. Krug, später Palm zu Breslau während des Winters; im Sommer unterrichteten mich Erzieherinnen. Von 1891 bis 1892 besuchte ich das Lehrerinnenseminar von Fräulein Hedwig Knittel und legte daselbst die Lehrerinnenprüfung ab. Von 1895 bis 1897 bereitete ich mich privatim für das Abiturientenexamen vor. Nachdem ich zu Ostern 1896 vor dem Direktor und einem Teil des Lehrerkollegiums des Realgymnasium am Zwinger privatim die für die Einjährig-Freiwilligen-Prüfung erforderlichen Leistungen abgelegt hatte, bestand ich zu Michaelis 1897 die Reifeprüfung am hiesigen Realgymnasium zum heiligen Geist. Schon von 1896 bis 1897 hörte ich die Vorlesung des Herrn Geheimrat O. E. Meyer über Experimentalphysik. Von 1897 bis jetzt besuchte ich die Vorlesungen der hiesigen Universität und arbeitete praktisch in den Instituten

der Herrn Geheimräte Ladenburg und O. E. Meyer. Im März 1899 bestand ich vor ersterem die Verbandsprüfung. Die beiliegende Arbeit wurde in den Monaten April bis September 1900 ausgeführt, und zwar vom April bis Mai incl. im Laboratorium der Bergakademie Clausthal, die übrige Zeit im hiesigen chemischen Institut der Universität.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Docenten:

Abegg, *Cohn*, *Ebbinghaus*, *Freudenthal*, *Heydweiller*, *Hintze*, *Küster*, *Ladenburg*, *Meyer*, *Milch*, *Rosen*, *Scholz*.

Ihnen allen sage ich meinen besten Dank.

Thesen.

1. Die Frage nach der Molekularformel des Calomels ist noch als eine offne zu betrachten.
2. Die anscheinend tetraëdrischen Ullmannite von Lölling sind am besten als Fahlerzpseudomorphosen anzusehen.
3. Der metallische Zustand ist mit der stofflichen Natur eines chemischen Stoffes nicht eindeutig verknüpft, sondern ist durch die Modifikation mit bestimmt.